



HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI

TUYỂN TẬP BÁO CÁO

QUYỂN 2

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
Tháng 10 năm 2019

TUYỂN TẬP BÁO CÁO
HỘI NGHỊ VẬT LÝ CHẤT RẮN VÀ KHOA HỌC VẬT LIỆU TOÀN QUỐC LẦN THỨ XI – QUYỂN 2

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA HÀ NỘI
Ngõ 17 Tạ Quang Bửu – Hai Bà Trưng – Hà Nội
ĐT: 024. 38684569; Fax: 024. 38684570
http://nxbbk.hust.edu.vn

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Giám đốc – Tổng biên tập: TS. BÙI ĐỨC HÙNG

Biên tập: NGUYỄN THỊ THU
Sửa bản in: VŨ NGỌC PHAN
Trình bày bìa: DƯƠNG HOÀNG ANH

In 100 cuốn khổ (21 × 29,7) cm tại Công ty cổ phần in và dịch vụ văn phòng Tân Đại Việt, 16 Chùa Láng, Láng Thượng, Đống Đa, Hà Nội.
Số xuất bản: 4151 – 2019/CXBIPH/04 – 81/BKHN; ISBN: 978-604-98-7506-9.
Số QĐXB: 238/QĐ – ĐHBK – BKHN ngày 22/10/2019.
In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2019.

LỜI NÓI ĐẦU

Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu Toàn quốc lần thứ XI (gọi tắt là SPMS2019) - do Hội Vật lý Việt Nam, Hội Khoa học Vật liệu Việt Nam, Viện Vật lý, Viện Khoa học Vật liệu (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Phenikaa và Trường Đại học Quy Nhơn đồng tổ chức, diễn ra vào các ngày 2 - 4 tháng 11 năm 2019 tại Thành phố Quy Nhơn, Tỉnh Bình Định. Đây là diễn đàn khoa học lớn, có uy tín, thu hút được sự quan tâm của cộng đồng khoa học Việt Nam và là nơi gặp gỡ, trao đổi, phổ biến các phát triển mới nhất trong lĩnh vực Vật lý các chất đông đặc và Khoa học vật liệu, được tổ chức 2 năm một lần liên tục suốt từ năm 1995 đến nay. Có thể nói, Vật lý chất rắn và Khoa học vật liệu luôn là lĩnh vực có số lượng các nhà khoa học đông đảo, với các hoạt động đa dạng và thành tích nổi bật cả về nghiên cứu cơ bản và nghiên cứu ứng dụng ở Việt Nam.

Sự thành công về mặt khoa học của Hội nghị lần này thể hiện ở việc tham gia của gần 300 đại biểu từ các trường đại học, viện nghiên cứu trên toàn quốc cùng với một số nhà khoa học nước ngoài, với hơn 200 báo cáo tại các phiên toàn thể và 5 tiểu ban chuyên ngành: (A) Vật lý và vật liệu từ, (B) Vật lý bán dẫn và điện môi, (C) Vật liệu - linh kiện bán dẫn - điện môi, (D) Vật liệu y sinh - nông nghiệp, năng lượng - môi trường, (E) Vật liệu composit - kim loại - gốm. Ngoài một số báo cáo gửi đăng Tạp chí Khoa học và Công nghệ (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam), các báo cáo toàn văn gửi đến Ban tổ chức, sau khi trải qua quy trình phản biện nghiêm túc, đã được tổng hợp xuất bản trong Tuyển tập các báo cáo hội nghị.

Thay mặt Ban tổ chức, chúng tôi trân trọng gửi lời cảm ơn các tổ chức và cá nhân đã đóng góp công sức, cơ sở vật chất và tài trợ, góp phần quan trọng vào sự thành công của Hội nghị SPMS 2019. Chúng tôi cũng xin được cảm ơn và đánh giá cao sự hợp tác của nhóm Thư ký và Tiểu ban Xuất bản về công tác tổ chức, phản biện và in ấn cuốn Tuyển tập các báo cáo hội nghị SPMS 2019.

Nguyễn Đức Chiến

Trưởng Ban tổ chức Hội nghị SPMS 2019

Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu toàn quốc lần thứ XI

Trường Đại học Quy Nhơn

02 - 04 tháng 11 năm 2019

CÁC CƠ QUAN TỔ CHỨC HỘI NGHỊ:

Hội Vật lý Việt Nam



Hội khoa học Vật liệu Việt Nam



Trường Đại học Quy Nhơn



Viện Vật lý (VAST)



Viện Khoa học Vật liệu (VAST)



Đại học Quốc gia Hà Nội



Trường Đại học Phenikaa



CÁC CƠ QUAN PHỐI HỢP TỔ CHỨC HỘI NGHỊ:

Viện Vật lý kỹ thuật,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội



Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội



Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội



CÁC CƠ QUAN TÀI TRỢ HỘI NGHỊ

Trường Đại học Quy Nhơn



Chương trình Phát triển Vật lý đến năm 2020



Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam



Đại học Quốc gia Hà Nội



Trường Đại học Phenikaa



Viện Vật lý (VAST)



Viện Khoa học Vật liệu (VAST)



Syskey Technology Ltd.



Công ty Cổ phần Thiết bị SISC Việt Nam



Công ty HORIBA Vietnam



Công ty Tescan Vietnam



GOLD LITE ENGINEERING PTE LTD



Công ty TNHH TM - DV Đỉnh Bạch Mã



Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ nano,
Trường Đại học Công nghệ – Đại học Quốc gia Hà Nội



Viện Vật lý Kỹ thuật,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội



Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội



Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ,
Trường Đại học Bách khoa Hà Nội



Chủ tịch Hội nghị

GS. Nguyễn Đại Hưng	Hội Vật lý Việt Nam
PGS. Đỗ Ngọc Mỹ	Hiệu trưởng Trường Đại học Quy Nhơn

Ban Tổ chức Hội nghị:

Các trưởng ban:

GS. Nguyễn Đức Chiến	Hội KHVLVN - Hội VLVN - Trưởng ban
PGS. Đinh Thanh Đức	Trường Đại học Quy Nhơn - Đồng Trưởng ban
PGS. Đoàn Đình Phương	Viện Khoa học Vật liệu - Đồng Trưởng ban
TS. Nguyễn Thị Thanh Hà	Bộ Khoa học và Công nghệ - Đồng trưởng ban

Các uỷ viên BTC:

GS. Phan Hồng Khôi	Hội Vật lý Việt Nam
GS. Lê Quốc Minh	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
GS. Nguyễn Xuân Phúc	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
GS. Nguyễn Hoàng Lương	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Đặng Mậu Chiến	Viện Công nghệ Nanô, Đại học Quốc gia Tp. HCM
GS. Nguyễn Cửu Khoa	Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, VAST
PGS. Phạm Thành Huy	Trường Đại học Phenikaa
GS. Nguyễn Quang Liêm	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
PGS. Ngạc An Bang	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Đào Hồng Bách	Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
TS. Nguyễn Thanh Bình	Viện Vật lý, VAST
PGS. Huỳnh Đăng Chính	Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
TS. Trương Văn Chương	Trường ĐH Khoa học, Đại học Huế
GS. Bạch Thành Công	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội
GS. Nguyễn Mạnh Đức	Cơ quan Năng lượng Nguyên tử Anh
GS. Lê Văn Hiếu	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Tp. HCM
TS. Hoàng Nhật Hiếu	Trường Đại học Quy Nhơn
PGS. Hoàng Dũng	Đại học Quốc gia Tp. HCM
TS. Nguyễn Văn Dũng	Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng
PGS. Nguyễn Phúc Dương	Viện ITIMS, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội
PGS. Nguyễn Văn Đăng	Đại học Thái Nguyên
GS. Nguyễn Năng Định	Trường ĐH Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
GS. Nguyễn Hữu Đức	Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Đỗ Thị Hương Giang	Trường ĐH Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Nguyễn Hoàng Hải	Đại học Quốc gia Hà Nội
TS. Phạm Nguyên Hải	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Phó Thị Nguyệt Hằng	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
GS. Phan Mạnh Hưởng	University of South Florida
GS. Nguyễn Văn Hiếu	Trường Đại học Phenikaa
PGS. Nguyễn Thị Quỳnh Hoa	Trường Đại học Vinh
PGS. Lục Huy Hoàng	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
GS. Thái Hoàng	Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, VAST
PGS. Lê Văn Hồng	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
PGS. Lê Vũ Tuấn Hùng	Trường ĐHKHTN, ĐHQG Tp. HCM
GS. Vũ Ngọc Hùng	Viện ITIMS, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

TS. Nguyễn Thanh Hường	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
PGS. Lưu Tiến Hưng	Trường Cao đẳng Sư phạm Nghệ An
PGS. Bùi Thị Bửu Huê	Khoa Khoa học, Đại học Cần Thơ
PGS. Vũ Đình Lãm	Học viện Khoa học và Công nghệ, VAST
GS. Trần Đại Lâm	Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, VAST
PGS. Vũ Thị Kim Liên	Đại học Thái Nguyên
GS. Lưu Cẩm Lộc	Viện Công nghệ Hóa học, VAST
GS. Nguyễn Văn Minh	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
GS. Phan Ngọc Minh	Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
PGS. Hoàng Nam Nhật	Trường ĐH Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Ngô Văn Nông	Nagoya University
TS. Nguyễn Thị Minh Phương	Trường Đại học Quy Nhơn
GS. Vũ Xuân Quang	Trường Đại học Duy Tân
PGS. Nguyễn Mạnh Sơn	Trường Đại học Huế
GS. Lưu Tuấn Tài	Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội
TS. Trần Thanh Thái	Trường Đại học Quy Nhơn
PGS. Phan Bách Thắng	Trung tâm INOMAR, ĐHQG Tp. HCM
PGS. Phạm Đức Thắng	Trường ĐH Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội
TS. Đoàn Minh Thủy	Trường Đại học Quy Nhơn
PGS. Nguyễn Minh Thủy	Trường Đại học Sư phạm Hà Nội
PGS. Trần Tuấn	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Tp. HCM
PGS. Nguyễn Trí Tuấn	Trường Đại học Cần Thơ
PGS. Võ Thanh Tùng	Trường ĐH Khoa học, Đại học Huế
GS. Trần Trung	Trường ĐH Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên
GS. Lê Thành Vinh	Aix - Marseille University
PGS. Lâm Quang Vinh	Trường ĐH KHTN, ĐHQG Tp. HCM
PGS. Lê Văn Vũ	Trường ĐH KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội
PGS. Đặng Đức Vượng	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
PGS. Phan Mạnh Hưởng	University of South Florida
PGS. Nguyễn Hữu Lâm	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Trần Nam Trung	Trường Đại học Quy Nhơn

Ban Thư ký và tài chính

TS. Vũ Ngọc Phan	Trường Đại học Phenikaa
PGS. Nguyễn Văn Quy	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
PGS. Đặng Đức Vượng	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Nguyễn Thanh Hường	Viện Khoa học Vật liệu, VAST
TS. Nguyễn Đức Trung Kiên	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Phan Thanh Hải	Trường Đại học Quy Nhơn
ThS. Lê Thị Thảo Viễn	Trường Đại học Quy Nhơn
TS. Nguyễn Thị Hồng Trang	Trường Đại học Quy Nhơn
TS. Ngô Ngọc Hà	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Nguyễn Công Tú	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Nguyễn Thị Lan	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Vũ Xuân Hiền	Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
TS. Dương Anh Tuấn	Trường Đại học Phenikaa
TS. Đào Quang Duy	Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội
TS. Trần Quốc Tiến	Viện Khoa học Vật liệu, VAST

TS. Nguyễn Đức Cường	Trường Đại học Công nghệ, ĐHQG Hà Nội
TS. Bùi Văn Hào	Trường Đại học Phenikaa
TS. Trần Quang Huy	Trường Đại học Phenikaa
TS. Nguyễn Tư	Trường Đại học Phenikaa
ThS. Hoàng Văn Tuấn	Trường Đại học Phenikaa

MỤC LỤC

INDEX

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO THIẾT BỊ SOI MẠCH MÁU BẰNG CHIP LED SÁNG ĐỎ

Trịnh Ngọc Hiến[1,2*], Mai Hữu Thuấn[2]

[1]Đại học Công nghệ Thông tin và Truyền thông, Đại học Thái Nguyên, Xã Quyết Thắng/ Tp Thái Nguyên/Tỉnh Thái Nguyên;

[2]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: tnhien@ictu.edu.vn

Tóm tắt:

Thiết bị soi mạch máu bằng chip LED sáng đỏ (Blood vessels detection device - BVDD) là thiết bị tích hợp công nghệ quét ảnh phổ năng của máu. Dựa trên nguyên lý hấp thụ bức xạ điện từ của khối chất và cơ chế điện tử của các thành phần trong máu, BVDD giúp người quan sát có thể thấy được mạch máu bằng mắt. Kết quả thử nghiệm ban đầu trong phòng thí nghiệm cho thấy BVDD cung cấp những hình ảnh thời gian thực với độ sâu qua lớp da 3 ÷ 5 cm, hình ảnh rõ nét. BVDD ra đời vì mục đích hỗ trợ các y bác sỹ, điều dưỡng giảm bớt một phần gánh nặng trong tiêm, truyền, lấy máu... BVDD làm tăng sự hài lòng của bệnh nhân, tăng sự tự tin của người thầy thuốc, không gây tác dụng phụ, có giá thành rẻ, thao tác đơn giản... Nghiên cứu này cho thấy những kết quả tương đối khả quan về việc ứng dụng thiết bị BVDD trong thực tế.

Từ khóa*:* Thiết bị soi mạch máu, chip LED đỏ, tĩnh mạch.

GIỚI THIỆU

Trong y học, thủ thuật xác định tĩnh mạch để tiêm truyền, lấy máu là một trong những thủ thuật phổ biến. Tuy nhiên, nó thường gây ra những đau đớn, có thể là chấn thương không cần thiết. Việc tiến hành thủ thuật này còn khó hơn nếu áp dụng với trẻ em và những người thừa cân [1, 2].

Trong thực tế không hiếm những trường hợp lấy lệch tĩnh mạch, làm vỡ tĩnh mạch khi tiêm hoặc lấy máu. Những trường hợp đó gây ảnh hưởng xấu đến bệnh nhân. Quá trình xác định tĩnh mạch cần thao tác chuẩn xác của những người có kinh nghiệm. Quá trình này nếu có sai sót sẽ gây đau đớn và khó chịu cho bệnh nhân [1, 2].

Trên thế giới, đã có một số công bố đưa ra các thiết bị soi bắt tĩnh mạch với các kiểu dáng, cấu hình… khác nhau (Veinviewer, astodia, Vein E-Z, AccuVein AV400). Tuy nhiên, các thiết bị này thường có giá thành cao, cồng kềnh, phức tạp trong quá trình sử dụng hoặc không phù hợp với điều kiện tự nhiên và con người ở nước ta.

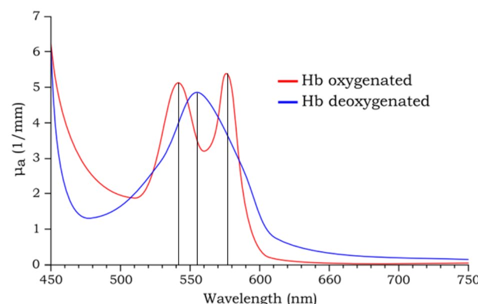
Thiết bị BVDD là một thiết bị soi tĩnh mạch cầm tay nhỏ gọn, dễ dàng trong vận hành, sử dụng phù hợp với đặc điểm về tự nhiên và con người ở nước ta. Đặc biệt, thiết bị này có giá thành cạnh tranh hơn rất nhiều so với các thiết bị nhập ngoại. Vì vậy, BVDD có thể được trang bị rộng rãi cho các tuyến y tế cơ sở.

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ trình bày về nguyên lý chế tạo, nguyên tắc hoạt động và một số kết quả ban đầu khi sử dụng BVDD soi bắt tĩnh mạch.

THỰC NGHIỆM

- ***Nguyên tắc vật lý***

Khi phân tích máu trên thiết bị quang phổ, theo ta thu được phổ hấp thụ có cực đại trong vùng 540 nm ÷ 580 nm (λ_1 =542 nm, λ_2 =556nm, λ_3 =578nm) [3-7].



Hình 1: Phổ hấp thụ của hồng cầu

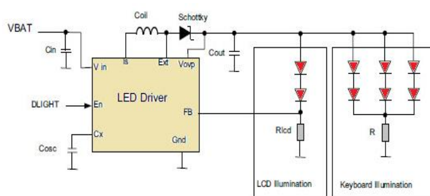
Hệ số hấp thụ 0,210 ± 0,002 mm^{-1}, hệ số tán xạ 77,3 ± 0,5 mm^{-1} và hệ số G 0,994 ± 0,001. Sự gia tăng tỷ lệ phần trăm theo thể tích của hồng cầu lên tới 50% sẽ dẫn đến sự gia tăng tuyến

tính của sự hấp thụ và giảm sự tán xạ. Sự biến đổi của độ thẩm thấu là một trong những nguyên nhân chính dẫn đến sự thay đổi của cả ba tham số trên, trong khi sự thay đổi độ bão hòa oxy chỉ dẫn đến sự thay đổi đáng kể về hệ số hấp thụ. Một phổ của cả ba tham số được đo ở bước sóng 400 ÷ 2500 nm đối với máu bị oxy hóa và khử oxy hóa cho thấy sự hấp thụ bức xạ của máu bị ảnh hưởng bởi sự hấp thụ của hemoglobin và nước. Hệ số tán xạ giảm đối với bước sóng λ = 500 nm, hệ số này xấp xỉ 1.7, hệ số G cao hơn 0,9 so với toàn bộ dải bước sóng. Dựa trên các yếu tố trên chúng tôi thiết kế và chế tạo thiết bị soi mạch máu BVDD [3].

- ***Thiết kế chế tạo***

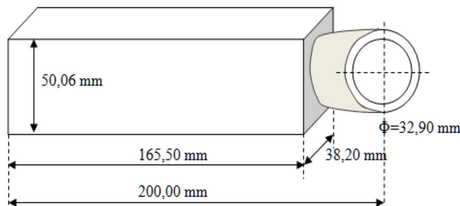
Lựa chọn linh kiện: chip LED ánh sáng đỏ, IC ổn áp và ổn dòng…

Thiết kế mạch ổn dòng cho LED:



Hình 2: Mạch nguyên lý ổn dòng cho LED

Chế tạo vỏ thiết bị:



Hình 3: Sơ đồ thiết bị vỏ thiết bị

Vỏ thiết bị: nhôm

Vật liệu đầu chiếu: nhựa cứng

Kích thước thiết bị, đường kính đầu chiếu, chiều dài đầu chiếu… như hình 3

- ***Quá trình đo đạc***

Thực nghiệm 1: sau khi thiết kế → kiểm tra các phần tử của thiết bị → tiến hành lắp ráp thiết bị theo sơ đồ thiết kế → tiến hành đo các thông số về điện cơ bản của BVDD như điện áp, cường độ dòng… khi hoạt động) bằng đồng hồ vạn năng (Kyoritsu 1052 - Japan).

Thực nghiệm 2: tiến hành khảo sát một số thông số của BVDD như cường độ sáng với ba chế độ của thiết bị (khởi động, test nông, test sâu) bằng thiết bị Lux Meter (Testo 0500 Mỹ).

Thực nghiệm 3: tiến hành soi chiếu BVDD lên bề mặt da tay của bệnh nhân và kiểm tra sự tăng nhiệt của vùng cơ thể bệnh nhân bị soi chiếu trong thời gian từ 1 đến 25 phút bằng nhiệt kế điện tử (Testo 608-H2).

Chúng tôi tiến hành thực nghiệm trên 30 bệnh nhân, với độ tuổi từ 21 đến 70. Trong đó: số bệnh nhân nam là 14, số bệnh nhân nữ là 16. Người có số ngày nằm viện điều trị cao nhất là 42, thấp nhất là 1. Có 5 người bị thừa cân, 3 người sắc tố da sẫm màu hơn bình thường.

Thực nghiệm 4: tiến hành thực nghiệm xác định tĩnh mạch trên tay người lớn bằng ba chế độ khởi động, test nông và test sâu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

*** Thông số kỹ thuật của thiết bị**



Hình 4: Ảnh sơ đồ mạch in và BVDD khi lắp ráp hoàn thiện

Thông số kỹ thuật:

Nguồn điện: 220V ~ 50Hz;

Công suất tiêu thụ: 7W;

Kích thước: 200,00 x 38,20 x 50,06 mm; Φ 32,90 ± 0,02 mm;

Trong lượng: 720 g;

Phổ phát xạ của đèn LED: 630 ÷ 640 nm;

Khả năng chiếu sâu qua lớp mô 3 ÷ 5 cm.

*** Đo cường độ sáng**

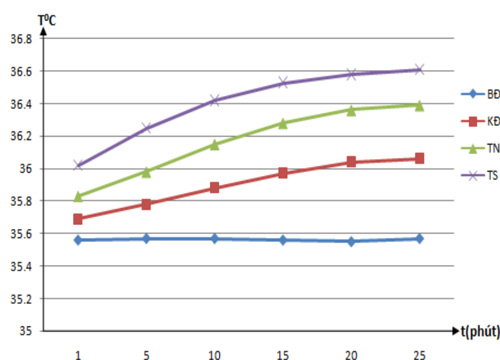
Bảng 1: Kết quả đo cường độ sáng của thiết bị

STT	Cường độ sáng (lux)		
	Chế độ khởi động	Chế độ test nông	Chế độ test sâu
1	4007	63030	98240
2	4009	63040	98230
3	4012	63040	98240
4	4006	63030	98230
5	4008	63020	98250
TB	**4008.4**	**63032 l**	**98238**

*** Đo nhiệt cục bộ vùng bị soi chiếu**

Bảng 2: Đo sự gia tăng nhiệt độ tại vùng soi

Thời gian	$T^0C_{bđ}$	$T^0C_{kđ}$	T^0C_{tn}	T^0C_{ts}
1 phút	35.56	35.69	35.83	36.02
5 phút	35.57	35.78	35.98	36.25
10 phút	35.57	35.88	36.15	36.42
15 phút	35.56	35.97	36.28	36.53
20 phút	35.55	36.04	36.36	36.58
25 phút	35.57	36.06	36.39	36.61
TB	**35.563**	**35.903**	**36.165**	**36.401**

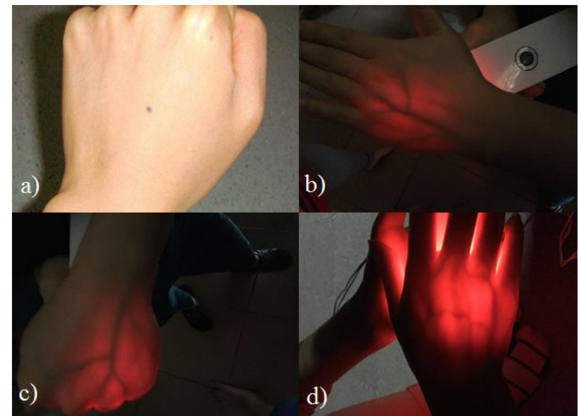


Hình 5: Quan hệ giữa nhiệt độ và thời gian soi

*** Kết quả soi tĩnh mạch trên bệnh nhân**

Trên (hình 6a) có thể thấy việc xác định được tĩnh mạch của bệnh nhân với những người không có chuyên môn hoặc thiếu kinh nghiệm là rất khó khăn. Việc này còn khó khăn hơn với những bệnh nhân đã nằm viện dài ngày, trẻ em hoặc những người thừa cân.

Khi chiếu BVDD ở chế độ khởi động (hình 6b) bằng mắt thường đã có thể quan sát thấy những tĩnh mạch có kích thước lớn. Tuy nhiên, kết quả quan sát này dễ bị ảnh hưởng bởi ánh sáng ngoài môi trường cũng như bề dày của lớp mỡ dưới da.



Hình 6: Kết quả soi tĩnh mạch trên tay người lớn bằng thiết bị BVDD. (a) tay người không được chiếu bằng BVDD, (b) chiếu BVDD ở chế độ khởi động, (c) chiếu BVDD ở chế độ test nông, (d) chiếu BVDD ở chế độ test sâu

Khi chiếu BVDD ở chế độ test nông (hình 6c) bằng mắt thường đã có thể quan sát thấy những tĩnh mạch. Quá trình quan sát này ít bị ảnh hưởng của ánh sáng ngoài môi trường cũng như bề dày của lớp mỡ dưới da. Ở chế độ này, những người ít có kinh nghiệm cũng có thể tiến hành thao tác lấy tĩnh mạch một cách dễ dàng. Ở chế độ này, việc tăng nhiệt độ cục bộ ở vùng được chiếu cũng không quá lớn. Chúng tôi khuyến cáo ưu tiên sử dụng ở chế độ này.

Khi chiếu BVDD ở chế độ test sâu (hình 6d) hình ảnh tĩnh mạch có thể quan sát thấy là rất rõ nét. Với chế độ này hình ảnh quan sát được gần như không bị ảnh hưởng bởi ánh sáng ngoài môi trường cũng như bề dày lớp mỡ dưới da. Tuy nhiên ở chế độ này việc tăng nhiệt độ cục bộ ở những vùng được chiếu bắt đầu có ý nghĩa. Chúng tôi khuyến cáo, chỉ sử dụng chế độ này với những trường hợp đặc biệt hoặc sử dụng trong việc giảng dạy cho những người mới bắt đầu làm quen với kĩ thuật này.

Kết quả quan sát tĩnh mạch trên các vị trí khác của cơ thể như cánh tay, bàn chân bước đầu cũng cho thấy hết sức khả quan. Ở những vùng đó chúng tôi chủ yếu sử dụng chế độ chiếu test nông và test sâu.

Chúng tôi đang mở rộng nghiên cứu ứng dụng của BVDD trong việc xác định tĩnh mạch ở trẻ em cũng như việc hỗ trợ quan sát hình ảnh một số bệnh ung thư nông.

*** Đánh giá, nhận xét**

Thiết bị BVDD tạo ra hình ảnh 2D, 3D (nếu kết hợp với các thiết bị khác) của vùng soi chiếu trên cơ thể. Quan sát trực triếp bằng mắt thường vào hình ảnh ta thấy được một số cấu trúc bên trong da là hệ thống mạch máu từng lớp theo chiều sâu.

Thiết bị có ưu điểm là đơn giản, dễ dàng sử dụng, hình ảnh rõ nét có thể quan sát bằng mắt. Vùng ánh sáng phát ra nằm trong vùng màu đỏ của quang phổ thì không có hại cho mắt cũng như da.

Phương pháp chụp hình ảnh dựa trên nguyên lý hấp thụ năng lượng của khối chất là phương pháp mới trong chẩn đoán hình ảnh tại Việt Nam, vì thế chúng tôi vẫn tiếp tục nghiên cứu, nâng cấp và mở rộng ứng dụng cho thiết bị.

KẾT LUẬN

Đã thiết kế chế tạo thành công BVDD với các thông số cơ bản (khả năng chiếu sâu qua lớp mô lớn nhất 3÷5 cm). Thiết bị không gây bỏng phần soi chiếu, phát ánh sáng đỏ (bước sóng chính 633nm là bức xạ lành, không gây tác dụng phụ), có ba chế độ soi chiếu, cường độ sáng cực đại 98238 lux, thời gian kiểm tra 3 ÷ 5 phút, hình ảnh quan sát trực tiếp bằng mắt thường.

Đã tiến hành khảo sát các thông số an toàn khi sử dụng thiết bị ở các chế độ (khởi động, kiểm tra nông, kiểm tra sâu) trong lấy tĩnh mạch.

Tiến hành đo thử nghiện trên tình nguyện viên là người lớn cho kết quả ban đầu tốt. Bằng mắt thường có thể quan sát rõ được mạch máu.

Thiết bị BVDD hứa hẹn có thể nâng cấp, kết hợp... để tạo ra những kết quả tốt hơn nữa trong việc hỗ trợ cho y, bác sĩ khi thực hiện các kĩ thuật tiêm truyền và lấy máu.

Lời cảm ơn

Cảm ơn đề tài T2018 –PC-125 đã hỗ trợ hoàn thành công trình trên.

Tài liệu tham khảo

[1] Trần Thị Minh Phượng, Phạm Văn Tường, Bùi Thị Mỹ Anh, Tạp chí Y học thực hành, T.841, S.9, tr. 82-88 (2012).

[2] Nguyễn Thị Hoài Thu, Tạp chí Nghiên cứu Y học, 112, 3, 101-109 (2018).

[3] A. Roggan, M. Friebel, K. Dirschel, A. Hahn, and G. Muller, J. Biomed. Opt. 4, 1, 36-46 (1999).

[4] O. K. Baskurt, M. Uyuklu, M. R. Hardeman, and Meiselman H. J., J. Biomed. Opt. 14(5), 54044, 1-6 (2009).

[5] A. Gaspar-Rosas, and G. B. Thurston, Biorheology. 25, 471, 471-487 (1988).

[6] J. H. Nam, Y. Yang, S. Chung, and S. Shin, J. Biomed. Opt. 15, 270, 320-326 (2010).

[7] S. Shin, Y. Yang, and J. S. Suh, Hemorheology and Microcirculation, 41, 3, 197-207 (2009).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐẦU DÒ CẢM BIẾN HÓA-SINH TRÊN NỀN CÁCH TỬ BRAGG QUANG SỢI CẤU TRÚC D-FORM

Phạm Thanh Bình*, Nguyễn Thúy Vân, Trần Thị Châm, Phạm Nam Thắng, Vũ Đức Chính, Bùi Huy và Phạm Văn Hội

Phòng Vật liệu và Ứng dụng Quang Sợi, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: binhpt@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo đầu dò cảm biến hóa-sinh trên nền cách tử Bragg trong sợi quang (FBG) bằng phương pháp mài mòn cơ học phần tử FBG với dạng cấu trúc hình chữ D có sự kiểm soát thông qua tín hiệu laze. Phương pháp này được thực hiện theo hai bước, bước 1 mài mòn (mài thô), giai đoạn này được tiến hành mài mòn với đế mài được phủ lớp hạt kim cương có kích thước hạt cỡ 40 µm ÷ 60 µm. Bước này có thể dễ dàng và nhanh chóng mài mòn phần tử FBG theo kích thước đã được thiết kế trước và cấu trúc dạng chữ D, tuy nhiên, tạo ra độ nhám bề mặt của phần tử FBG được mài mòn tương đối lớn cỡ 1,5 µm ÷ 3,5µm và gây ra hiện tượng tán xạ ánh sáng. Để khắc phục hiện tượng này, chúng tôi tiến hành thực hiện bước 2 (mài tinh) đánh bóng bề mặt phần tử FBG được mài mòn bằng bột kim cương có kích thước hạt cỡ 0,1 µm ÷ 1,5 µm và độ nhám bề mặt có thể đạt được cỡ khoảng 21 nm. Quá trình mài mòn có thể được điều khiển thông qua sức căng của sợi quang hoặc tốc độ của đế mài và được kiểm soát qua cường độ của tín hiệu laze tại bước sóng λ = 1552 nm dựa trên thiết bị phân tích phổ chuyên dụng cho sợi quang có độ phân giải cao 0,01 nm (Advantest Q8384). Các phần tử FBG sau khi được mài mòn cũng được kiểm soát bằng ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM S-4800). Từ các kết quả đạt được, chúng tôi nhận thấy phương pháp này dễ dàng điều khiển và kiểm soát, có độ chính xác cao, có tính lặp lại tốt và thân thiện với môi trường sống. Các đầu dò cảm biến FBG sau khi chế tạo đã thử nghiệm xác định hàm lượng Nitrate trong môi trường nước với nồng độ từ 0–40 ppm với cấu hình laze sợi, và kết quả đạt được độ nhạy khoảng $3{,}6\times10^{-3}$ nm/ppm với giới hạn phát hiện là 3 ppm, tỉ số tín hiệu trên nhiễu cao (OSNR) và độ rộng phổ tín hiệu hẹp. Kết quả nghiên cứu này đã minh chứng tính khả thi của đầu dò cảm biến hóa-sinh FBG với dạng cấu trúc hình chữ D chế tạo được trong việc nghiên cứu thiết kế hệ cảm biến hóa-sinh trên nền quang sợi chất lượng cao giá rẻ.

Từ khóa*:* Đầu dò cảm biến quang sợi, Cách tử Bragg trong sợi quang (Fiber Bragg Grating), phương pháp mài mòn cơ học, cấu trúc D-form.

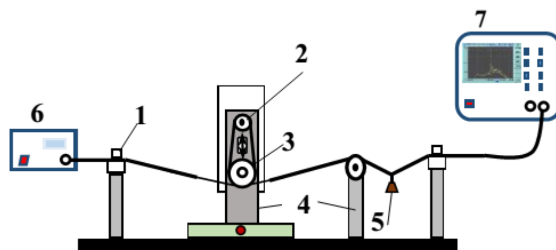
GIỚI THIỆU

Ngày nay, lĩnh vực nghiên cứu về vật liệu và linh kiện quang điện tử - quang tử đang được quan tâm phát triển rất mạnh, đã và đang được ứng dụng phổ biến trong nhiều lĩnh vực khoa học và công nghệ, đặc biệt ứng dụng chế tạo các loại thiết bị cảm biến quang [1,2]. Việc sử dụng cảm biến quang để điều khiển và kiểm soát từ xa các thông số lý-hóa như áp suất, nhiệt độ và đặc biệt là nhận biết và kiểm soát các độc tố sinh học, hóa học nhiễm bẩn trong môi trường sống trong đất, nguồn nước và thực phẩm đang rất được quan tâm. Đặc biệt, cảm biến quang sợi đang được rất nhiều nhóm nghiên cứu khoa học và công nghệ trên thế giới quan tâm [3-5]. Cảm biến quang sợi với phần tử cảm biến là một phần của chính dây dẫn quang và thường hoạt động dựa trên mối tương tác giữa đối tượng đo với sợi quang làm thay đổi cường độ, tần số, pha, sự phân cực hay bước sóng của chùm sáng truyền dẫn trong sợi quang. Khi đó tín hiệu đo hoặc điều khiển tới thiết bị thu-nhận sẽ không bị ảnh hưởng bởi các nguồn nhiễu điện từ trường. Cảm biến quang là phần tử thụ động do vậy nó không cần có nguồn điện trong cảm biến, vì vậy độ an toàn trong sử dụng cao và đặc biệt là có thể sử dụng được nhiều lần. Gần đây, cảm biến quang sợi dựa trên phần tử FBG đang được đánh giá rất cao do chúng có nhiều ưu điểm như [6-8]: thời gian đo đáp ứng nhanh, kết quả đo lặp lại tốt, độ chính xác phép đo cao, không bị nhiễu loạn trong môi trường có trường điện-từ cao, kích thước gọn nhẹ, dễ tích hợp với sợi quang thông tin tiêu chuẩn để truyền tín hiệu thu được từ đầu dò cảm biến đến khoảng cách xa, vì vậy dễ dàng xử lý tín hiệu tại trung tâm thu thập số liệu. Thông thường cách tử FBG không chịu tác động bởi sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài do lớp lõi có hình thành cấu trúc cách tử được ngăn cách với môi trường bằng lớp vỏ thủy tinh silica. Do vậy, để cách tử FBG chịu tác

động bởi sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài, thì vùng lớp vỏ thủy tinh silica của sợi quang có cấu trúc cách tử Bragg phải được di rời để vùng lõi sợi quang có cấu trúc cách tử Bragg sẽ tiếp xúc trực tiếp với môi trường. Tín hiệu quang truyền tới FBG sẽ có sự biến đổi do chịu tác động bởi sự thay đổi chiết suất của môi trường bên ngoài. Hiện tượng này gây ra do sự tương tác của hiệu ứng trường gần (evanescent), và dựa vào hiện tượng vật lý này mà gần đây có rất nhiều công trình công bố nghiên cứu về cảm biến hóa-sinh trên nền FBG [9-12].

Trong bài báo này, chúng tôi đề xuất phương pháp chế tạo đầu dò cảm biến hóa-sinh trên nền FBG bằng cơ chế mài mòn cơ học phần tử FBG dưới dạng cấu trúc hình chữ D có sự kiểm soát thông qua tín hiệu laze với độ nhám bề mặt có thể đạt được cỡ khoảng 21 nm. Đầu dò cảm biến FBG sau khi chế tạo đã tích hợp vào cấu hình đo laze sợi để thử nghiệm xác định hàm lượng Nitrate trong môi trường nước với nồng độ từ 0–40ppm và đã đạt được độ nhạy 3.6x10^{-3} nm/ppm với giới hạn phát hiện là 3ppm, đặc biệt cải thiện đáng kể tỉ số tín hiệu trên nhiễu (OSNR) và độ rộng phổ tín hiệu so với cấu hình đo phản xạ thông thường. Kết quả nghiên cứu này sẽ làm tiền đề trong việc chế tạo đầu dò cảm biến hóa sinh trên nền quang sợi chất lượng cao giá rẻ.

THỰC NGHIỆM

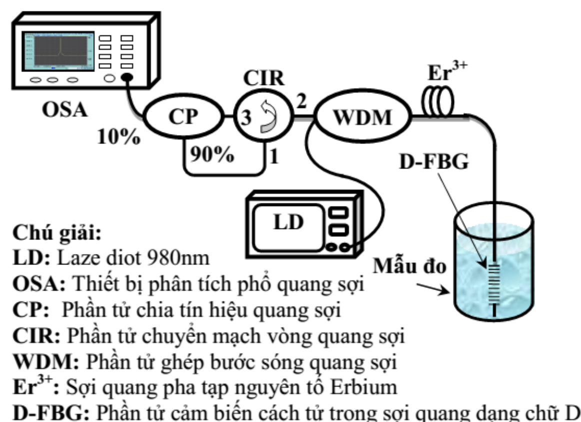


Chú giải:
1: Gá đỡ **2:** Động cơ
3: Đế mài **4:** Giá đỡ
5: Quả nặng **6:** Laser diot
7: Thiết bị phân tích phổ quang sợi

Hình 1: Sơ đồ hệ thiết bị mài vi cơ chế tạo đầu dò cảm biến trên nền FBG có sự kiểm soát trực tiếp của chùm sáng laser.

Trong nghiên cứu thực nghiệm chế tạo đầu dò cảm biến FBG có cấu trúc dạng chữ D, chúng tôi thiết kế và xây dựng một hệ thiết bị mài vi cơ có sự kiểm soát bởi nguồn tín hiệu laze diot phát xạ tại bước sóng λ=1552 nm thông qua máy phân tích quang phổ (OSA: Advantest Q8384 với độ phân giải 0,01 nm). Các loại cách tử chế tạo trên nền sợi quang đơn mode tiêu chuẩn (9/125µm) có bước sóng λ_B=1550nm được lựa chọn để thiết kế và chế tạo đầu dò cảm biến FBG với cấu trúc dạng hình chữ D, và các loại đế mài có phủ lớp hạt kim cương với kích thước hạt cỡ 40 µm ÷ 60 µm và 0,1 µm ÷ 1,5 µm được sử dụng. Hệ thiết bị vi cơ này được mô tả chi tiết theo sơ đồ trong Hình 1.

Sơ đồ hệ thiết bị được thiết lập với một đầu sợi quang được kết nối với nguồn laze (6) và được giữ chặt trên gá đỡ (1) với thiết kế cấu trúc rãnh hình chữ V có đầu giữ bằng nam châm. Đầu sợi quang còn lại được để tự do trượt trên ròng rọc nhỏ (4) và được kết nối với máy OSA (7). Đoạn sợi quang đã được chế tạo FBG (khoảng 8mm) [13] được xác định và được tách bỏ lớp vỏ bọc bảo vệ ngoài sợi quang. Sau đó, xếp đặt đoạn sợi quang này được tiếp xúc trực tiếp với bề mặt của đế mài (3) và tạo một lực ép sợi quang lên đế mài bằng các quả nặng (5) được treo trên sợi quang. Đế mài được gá trên giá đỡ có thể điều chỉnh theo chiều thẳng đứng để tạo ra hình dạng chữ D theo thiết kế mong muốn, và được liên kết với thiết bị mô tơ bước (2) có độ phân giải cao qua dây truyền để tạo chuyển động tròn cho đế mài. Thiết bị mô tơ bước có thể điều khiển được chính xác tốc độ và hướng quay thông qua máy tính. Nguyên lý hoạt động của phương pháp mài vi cơ này được thực hiện theo hai bước: bước I thực hiện mài mòn (mài thô) với đế mài được sử dụng có phủ lớp hạt kim cương với kích thước hạt lớn cỡ 40 µm÷60 µm, và thiết lập hệ mài với tốc độ chuyển động, vị trí của đế mài và quả nặng treo theo thiết kế. Bước này có thể nhanh chóng mài mòn được một phần lớp vỏ của sợi quang để đạt được hình dạng và kích thước như thiết kế ban đầu của đầu dò cảm biến FBG với cấu trúc dạng chữ D. Bước II thực hiện đánh bóng bề mặt của đầu dò cảm biến FBG (mài tinh) với đế mài được sử dụng có phủ lớp bột kim cương với kích thước hạt cực nhỏ cỡ 0,1 µm÷1,5 µm. Bước này thực hiện với mục đích làm giảm độ nhám bề mặt của đầu dò cảm biến để tránh hiện tượng tán xạ ánh sáng trên bề mặt nhám gây ra làm nhiễu loạn và giảm tín hiệu của cảm biến. Sau khi chế tạo thành công đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D, chúng tôi thiết kế hệ đo sử dụng đầu dò cảm biến FBG chế tạo được tích hợp vào trong hệ cấu hình laze sợi, như được trình bày trong hình 2.



Hình 2: Sơ đồ đo của phần tử cảm biến FBG dạng chữ D được tích hợp trong cấu hình laze sợi.

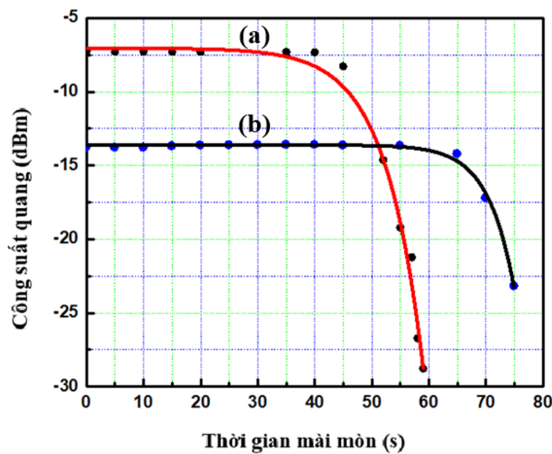
Sơ đồ hệ đo được thiết lập với việc tích hợp đầu dò cảm biến FBG trong cấu hình laze sợi quang, trong đó phần tử FBG dạng chữ D dùng làm đầu dò cảm biến được gắn ngay sau sợi quang pha tạp Erbium và được đóng vai trò là gương đầu ra của buồng cộng hưởng của laze sợi. Môi trường khuếch đại quang học là sợi silica pha tạp Erbium (Nhãn hiệu: EDF –HCO-4000, Core-active, Quebec, QC, Canada) với chiều dài 3m và sử dụng nguồn kích thích laser bán diot phát xạ đơn mode (SDLO-2564-170) với bước sóng 980nm và công suất đầu ra 170 mW. Nguyên lý hoạt động của cấu hình đo với đầu dò cảm biến e-FBG được tích hợp trong laze sợi được thực hiện như sau: laze bơm với bước sóng 980nm được truyền qua sợi quang đơn mốt đến phần tử ghép bước sóng quang sợi (WDM 980/1550) và truyền đến đoạn sợi quang pha tạp Erbium và được bơm kích thích quang bằng tín hiệu nguồn laze 980nm. Chùm tín hiệu phổ dải rộng do phát xạ tự phát của nguyên tố Erbium khi được kích thích quang sẽ được truyền đến phần tử cảm biến FBG dạng chữ D, phần tử này có tích chất chọn lọc mốt tín hiệu. Khi đó chùm tín hiệu có bước sóng trùng với bước sóng của phần tử cảm biến FBG dạng chữ D sẽ phản xạ trở lại môi trường khuếch đại Erbium thì sẽ được phản xạ quay ngược trở lại môi trường khuếch đại quang sợi Erbium và được khuếch đại, sau đó đi vào trở lại coupler 980/1550. Tín hiệu quang quay lại này sẽ ra cổng 1550 của WDM 980/1550 và truyền tới cổng 2 của phần tử quang sợi chuyển vòng (CIR) và đi ra cổng 3 của phần tử quang này. Sau đó tín hiệu quang này được truyền tới phần tử chia quang sợi (CP 10/90) và tín hiệu quang được chia thành 2 phần theo tỷ lệ 10/90, một phần 10% công suất của tín hiệu đưa ra cổng 10% của coupler 10/90 và được truyền đến máy phân tích phổ có độ phân giải cao 0,01 nm (OSA) để xử lý tín hiệu đưa ra thông tin cho hệ cảm biến. Phần 90% tín hiệu quang còn lại được vào cổng 1 của circulator và truyền trở lại cổng 1550 của coupler 980/1550 kết hợp với bước sóng bơm của laze vào môi trường khuếch đại Erbium và liên tục thực hiện chu trình truyền quang như được mô tả trên. Trong cấu hình này, phần tử cảm biến FBG dạng chữ D do bị mài mòn lớp vỏ nên gây ra hiện tượng tương tác ánh sang bởi hiệu ứng trường gần tại vị trí tiếp giáp giữa bề mặt lớp lõi sợi đã bị mài mòn với môi trường bên ngoài có chiết suất thay đổi gây ra sự dịch đỉnh phổ phản xạ của phần tử cảm biến FBG dạng chữ D. Sự dịch đỉnh phổ này được xác định thông qua máy phân tích phổ OSA.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử nghiệm xác định nồng độ dung dịch Nitrate với việc chuẩn bị các mẫu đo bằng cách pha chế các nồng độ dung dịch Nitrate khác nhau theo quy trình dựa trên tiêu chuẩn Việt Nam số **TCVN 8742:2011** như là cần pha mẫu đo dung dịch Nitrate nồng độ 10 ppm thì quy trình thực hiện pha như sau: Cân chính xác 0,1631 g KNO_3 khô tinh khiết, hòa tan bằng nước và thêm nước đến 1000 ml trong bình định mức. Trộn đều dung dịch, thu được dung dịch tiêu chuẩn có nồng độ 100 mg/l, hòa loãng tiếp 10 lần có dung dịch tiêu chuẩn nồng độ 10 mg/l. Sau khi chuẩn bị được các mẫu đo, chúng tôi thực hiện phép đo bằng cách nhúng đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D vào từng mẫu cần đo và thu được phổ tín hiệu đáp ứng tương ứng, sau mỗi lần đo đầu dò cảm biến được rửa sạch và lấy lại điểm 0 bằng cách nhúng vào nước khử ion đã được chuẩn bị sẵn để loại bỏ đi phần mẫu đo có thể bị bám trên đầu dò cảm biến gây ra sai số cho phép đo và các phép đo này được thực hiện trong cùng điều kiện nhiệt độ phòng 25 ^oC.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong nghiên cứu này, quá trình chế tạo đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D bằng phương pháp mài vi cơ được kiểm soát bởi tín hiệu của laze diot có bước sóng λ=1552 nm thông qua máy phân tích quang phổ OSA. Trong quá trình mài mòn phần sợi quang FBG được thiết kế làm vùng cảm biến được mài mòn thì theo hiệu ứng trường gần một phần tín hiệu laze truyền trong sợi quang bị đâm xuyên ra môi trường ngoài gây ra suy giảm công suất của tín hiệu laze và sự suy giảm công suất quang này phụ thuộc chủ yếu vào độ dày của lớp vỏ bị mài mòn. Dựa vào hiện tượng này, chúng tôi kiểm soát quá trình mài thông qua độ suy giảm cường độ của tín hiệu

laze theo thời gian và được trình bày chi tiết trong hình 3.



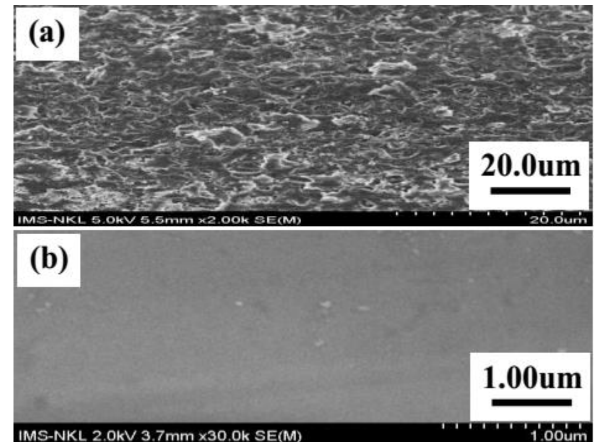
Hình 3: Sự thay đổi công suất của tín hiệu laze theo thời gian mài mòn với các quả nặng được treo khác nhau 15 g (a), 10 g (b).

Từ Hình 3, chúng ta quan sát thấy rằng cường độ của chùm tín hiệu laze bị suy giảm theo thời gian mài mòn, trong đó với điều kiện mài mòn cùng tốc độ quay của mô tơ bước 100 vòng/phút theo chiều kim đồng hồ của đế mài với kích thước hạt như nhau cỡ 30 µm được đặt cùng vị trí, và được treo với các quả nặng khác nhau 15gram tương ứng đường (a) và 10gram tương ứng với đường (b). Với bán kính lô mài R, các thông số về hình dạng như độ sâu Δd và chiều dài *l* của đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D có thể được thể hiện qua công thức:

$$\Delta d = R\left(1 - \sqrt{\frac{1}{2} - \left(\frac{l}{2R}\right)^2}\right) \qquad (1)$$

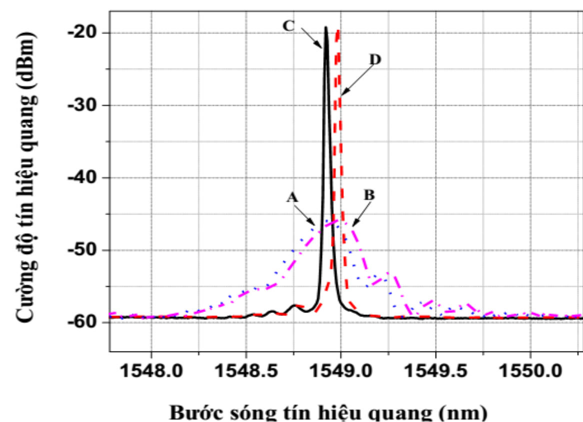
Bên cạnh đó, hình dạng và độ nhám bề mặt của đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D sau khi chế tạo được cũng có thể được kiểm chứng qua hình ảnh thông qua máy hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao (SEM S-4800) và được trình bày chi tiết trong hình 4.

Trong hình 4, chúng ta có thể quan sát rõ ràng hình ảnh độ nhám bề mặt của đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D sau khi thực hiện quá trình mài thô (a) và mài tinh (b) với độ nhám bề mặt có thể dễ dàng xác định được 0,5 µm ÷ 3.,5µm và cỡ 12 nm ÷ 21 nm tương ứng. Từ các thông số đạt được từ thực nghiệm, chúng ta có thể xây dựng được quy trình chế tạo đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D bằng phương pháp mài vi cơ có sự kiểm soát trực tiếp của nguồn sáng laze theo những thiết kế mong muốn.



Hình 4: Hình ảnh SEM bề mặt sợi quang sau quá trình mài thô (a) và bề mặt sau quá trình mài tinh (b).

Trong thực nghiệm này, chúng tôi cũng đã thiết kế và khảo sát sơ đồ đo với việc tích hợp đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D vào trong cấu hình laze sợi quang và chỉ trong Hình 5.



Hình 5: Phổ tín hiệu của cảm biến FBG dạng chữ D với cấu hình đo phản xạ thông thường (A,B) và cấu hình đo laze sợi (C,D) trong môi trường nước tinh khiết và dung dịch Nitrate nồng độ 10 ppm, tương ứng.

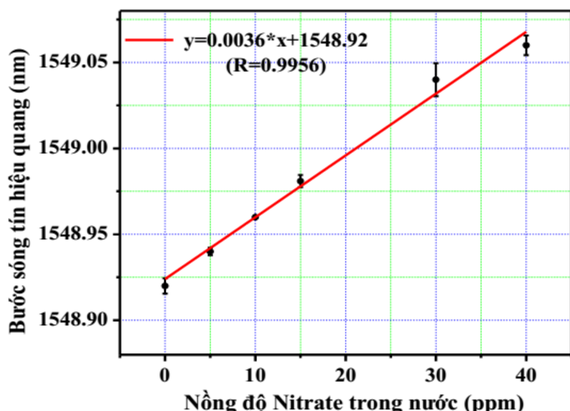
Trong Hình 5 trình bày phổ tín hiệu quang khi thực hiện khảo sát đo trên hai cấu hình: cấu hình phản xạ thông thường (Hình 5 A, B) và cấu hình laze sợi được đề xuất trong nghiên cứu này (Hình 5 C, D) trong môi trường chất lỏng là nước lọc tinh khiết và dung dịch Nitrate có nồng độ 10 ppm, tương ứng. Từ đặc trưng phổ tín hiệu quang của cảm biến FBG dạng chữ D được chỉ trong Hình 5, chứng minh rằng với cấu hình đo laze sợi được đề xuất này đã cải thiện đáng kể về các thông số của loại cảm biến này. Tỷ số tín hiệu trên nhiễu của tín hiệu quang được gia

tăng rất lớn từ 14 dB lên tới 40 dB và độ rộng phổ tín hiệu quang của cảm biến e-FBG cũng được suy giảm rất lớn từ 0,55 nm giảm tới 0,02 nm, theo như công trình của Kanso [14], đã định nghĩa tỷ số tín hiệu trên nhiễu của cảm biến:

$$SNR(n_s) = \left[\frac{\Delta\lambda_{res}}{\Delta\lambda_{SW}}\right]_{n_s} \qquad (2)$$

trong đó $\Delta\lambda_{res}$ là độ dịch chuyển bước sóng cộng hưởng của tín hiệu cảm biến quang và $\Delta\lambda_{SW}$ là độ rộng phổ của tín hiệu cảm biến quang.

Tỷ số tín hiệu trên nhiễu của loại cảm biến quang dựa vào sự dịch bước sóng cộng hưởng ảnh hưởng đến tính chính xác của cảm biến và độ chính xác của cảm biến tỉ lệ thuận với tỷ số tín hiệu trên nhiễu của cảm biến. Kết quả thực hiện đo thử nghiệm của đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D với dãy mẫu dung dịch Nitrate có nồng độ thay đổi từ 0ppm÷40 ppm được trình bày trong hình 6.



Hình 6: Đường đặc trưng sự dịch chuyển bước sóng tín hiệu cảm biến FBG dạng chữ D biến đổi theo nồng độ của dung dịch Nitrate.

Từ kết quả nhận được trong hình 6, chúng ta nhận thấy rằng bước sóng tín hiệu của cảm biến FBG dạng chữ D dịch chuyển về bước sóng dài theo sự gia tăng nồng độ của Nitrate trong nước, và mối quan hệ này được làm khớp theo hàm tuyến tính có phương trình: y = 1548,92 + 0,0036 * x (nm) với độ lệch chuẩn R=0,9956. Hệ số góc (độ dốc) của các đường đặc trưng tuyến tính này 0,0036 nm/ppm có thể được xem như là độ nhạy của cảm biến thường được định nghĩa là S= $\partial\lambda/\partial C$, với độ phân giải của thiết bị đo Res = 0,01 nm thì giới hạn phân tích của cảm biến có thể được tính là LOD = Res/S khoảng 3 ppm. Chúng ta nhận thấy rằng với cấu hình laze sợi được áp dụng cho cảm biến e-FBG thì cường độ tín hiệu được cải thiện đáng kể và đặc biệt là làm hẹp độ rộng phổ tín hiệu cho nên rất dễ dàng tách biệt khi phân tích ở vùng đo nồng độ Nitrate thấp bằng máy phân tích phổ có độ phân giải 0,01 nm. Do vậy, với cấu hình đo này chúng ta có thể tăng cường độ nhạy của phép đo và phát triển thành thiết bị xác định hàm lượng Nitrate trong nước.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D bằng phương pháp mài vi cơ có sự kiểm soát trực tiếp bằng nguồn sáng laze với độ nhám bề mặt đạt được cỡ 12 nm ÷ 21 nm và có thể điều khiển chính xác quá trình mài mòn để đạt được các đầu dò cảm biến theo các kích thước thỏa mãn yêu cầu về độ nhạy và độ bền cơ học cho mục đích ứng dụng trong cảm biến sinh-hóa. Với cấu hình đo tích hợp đầu dò cảm biến FBG dạng chữ D vào trong cấu hình laze sợi quang pha tạp erbium đã cải thiện đáng kể về tỷ số tín hiệu trên nhiễu của tín hiệu quang được gia tăng rất lớn từ 14 dB lên tới 40 dB và độ rộng phổ tín hiệu quang của cảm biến FBG dạng chữ D cũng được suy giảm rất lớn từ 0,55 nm giảm tới 0,02 nm. Cấu hình đo và đầu dò cảm biến chế tạo được này đã thử nghiệm vào việc xác định dư lượng của nitrate trong môi trường nước sinh hoạt với độ nhạy cao 0,0036 nm/ppm và giới hạn phân tích của cảm biến LOD = 3 ppm theo tiêu chuẩn an toàn của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO). Các kết quả ban đầu này có thể làm tiền đề trong việc chế tạo thiết bị cảm biến hóa sinh trên nền quang sợi chất lượng cao giá rẻ, và có tiềm năng lớn cho các ứng dụng trong nông nghiệp, công nghiệp.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Nhiệm vụ Phát triển Công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), mã số: UDPTCN02/19-21 và đề tài nghiên cứu cơ bản NAFOSTED, mã số: 103.03-2018.306.

Tài liệu tham khảo

1. Y.C. Moo, H.S. Matjafri, C.H.L. Tan, Optik, *9*, 1–36 (2015).

2. N. Cennamo, D. Massarotti, L. Conte, L. Zeni, Sensors, 11, 11752–11760 (2011).

3. A.N. Singh, K.R. Singh, Opt. Appl., 4, 727–735 (2008).

4. K.R. Kunduru, A. Basu, E. Abtew, T. Tsach, A.J. Domb, Sens. Actuators B Chem., 238, 387–391 (2017).

5. P.S. Kumar, C.P.G. Vallabhan, V.P.N. Nampoori, V.N.S. Pillai, P.A. Radhakrishnan, J. Opt. A Pure Appl. Opt., 4, 247–250 (2002).

6. B.N. Shivananju, S. Yamdagni, R. Fazuldeen, A.K. Sarin Kumar, G.M. Hegde, M.M. Varma, S. Asokan,. Rev. Sci. Instrum., 84, 065002 (2013).

7. T.B. Pham, H.C. Seat, O. Bernal, M. A. Suleiman, IEEE Sens. J., 11, 1341–1344 (2012).

8. W. Liang, Y. Huang, Y. Xu, R.K. Lee, A. Yariv, Appl. Phys. Lett., 86, 151–122 (2005).

9. A. Sun, Z. Wu, Sensors, 12, 7318–7325 (2012).

10. N. Chen, B. Yun, Y. Wang, Y. Cui, J. Opt. Soc. Am. B, 24, 439–445 (2007).

11. R.P. Corotti, J. Thaler, H.J. Kalnowski, M. Muller, J.L. Fabris, R.C. Kamikawachi, J. Microw. Opt. Electron. Appl., 14, 51–59 (2015).

12. X. Sang, C. Yu, T. Mayteevarunyoo, K. Wang, Q. Zhang, L.P. Chu, Sens. Actuators B Chem., 120, 754–757 (2007).

13. T.B. Pham, T.V. Nguyen, A.V. Tran, H. Bui, V.H. Pham, Proceedings of the Conference on Solid State Physics & Materials Science, Danang, Vietnam, 8–10 November, 1205–1208 (2009).

14. M. Kanso, S. Cuenot, G. Louarn, Plasmonics, 3, 49–57 (2008).

CONTROL OF THE STRUCTURE AND DENSITY OF SILVER NANOPARTICLES ON AN OPTICAL FIBER CORE OBTAINED BY LASER-INDUCED SURFACTANTLESS PHOTOCHEMICAL DEPOSITION

Pham Thanh Binh[1]*, Bui Huy[1], Nguyen Thuy Van[1*], Tran Thi Cham[1], Dang Duc Toan[2], Do Thuy Chi[2], Bui Thi Trang[2], Nguyen Anh Tuan[2] and Pham Van Hoi[1]

[1]Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Road, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam;
[2]Thai Nguyen Education University, Luong Ngoc Quyen Street, Thai Nguyen City, Vietnam

*Email: binhpt@ims.vast.ac.vn, vannt@ims.vast.ac.vn

Abstract:

Silver nanoparticles on an optical fiber core have been obtained by laser-induced surfactantless photochemical deposition method. The growth of differently structured silver nanoparticles onto the core of the optical fiber depending on different experimental conditions were studied. It was found that, under the condition of detectable silver nanoparticle deposition, cooling reaction solution (from 3^0C to 6^0C) would speed up the deposition and create a uniformity of silver nanoparticles on the surface of the optical fiber core. By controlling irradiation time, we obtained spherical, triangular silver nanoparticles and silver dendrites. Silver nanoparticles on an optical fiber core have potential applications in surface enhanced Raman spectroscopy, surface plasmon resonance sensing and direct patterning of functional materials. In this work, we also have tested surface-enhanced Raman scattering (SERs)- active probes based on differently structured silver nanoparticles with a rhodamine 6G aqueous solution. These results showed that the SERs spectra with silver dendrite structure provides a suitable route to producing SERs-activity of the probes.

Keywords*:* nanoparticles, optical fiber, surface plasmon resonance (SPR), surface-enhanced Raman scattering (SERs), photochemical deposition method

INTRODUCTION

Noble metal nanopaticles have received considerable attention due to their unique characteristics compared with their bulk form [1-2]. Many applications have been developed based on their unique optical properties such as photochemical catalysts [3-4], sensors [5], surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) [6] and nonlinear optical materials [7]. For instance, they are widely in surface-enhanced Raman scattering (SERS) because they have distinctive absorption band in the ultraviolet-visible region (400-1000 nm), which is known as the surface plasmon band. Optical fibers provide an attractive platform for SERS sensing because of their advantages such as low signal attenuation, compact size, small sample volume, high flexibility, immunity from interference of electromagnetic fields and remote sensing possibility [8]. Moreover, they bring suitable substrates for depositing metal nanoparticles [9]. Among the noble nanoparticles (gold, silver, palladium and copper) have normally been applied in SERS substrates, sislver nanoparticles (AgNPs) is considered to be one of the most excellent candidates for SERS application due to its highly desired plasmonic properties and easy fabrication/synthesis. There are many different ways for depositing AgNPs such as gamma irradiation, electron irradiation, electrochemical deposition, chemical vapour deposition (CVD), chemical synthesis, microwave processing, hydrothermal and photochemical method [10-14].

In this work, we present a novel fabrication method for making optical fiber SERS probe with AgNPs on the core of the fiber end by laser-induced surfactantless photochemical deposition method that proved to be a very simple, versatile and low-cost method. The AgNPs are grown and deposited on the multi-mode fiber ends by irradiation of green laser beam (532 nm) from a mixed solution contented silver ion. The morphology of SERS probes is characterized by high-resolution scanning electron microscope (HR-SEM). The density and shape of AgNPs depending on irradiation time by laser beam is investigated. These results showed that growth

and deposition of AgNPs occurs only in the main laser-irradiated part on the end of multimode fibre core. The achieved SERS activity substrates on the fibre probes are demonstrated with the detections of low concentration of Rhodamine 6G (R6G) aqueous solutions in the range of 10^{-4}–10^{-9} M based on differently structured AgNPs. These results showed that the achieved SERS activity coupled with silver nano-dendrites substrate on the fibre probe has been improved with the best enhancement factor of $6.7x10^{-6}$ for major Raman peaks of R6G molecule with concentration of 10^{-4} M at the peak position of 1647.74 cm^{-1} due to the creation of many hot-spots for amplifying Raman signals by Ag nano-dendrites structures. This SERS optical fibre probe is good promising candidate for a direct, rapid, real-time, non-destructive chemical detection method, and has great potential for chemical compact optical fibre sensors

EXPERIMENTAL

2.1. Reagents and Materials

Silver nitrate solution volumetric, 0.01 M $AgNO_3$, was obtained from Sigma-Aldrich. Sodium borohydride ($NaBH_4$) and tri-sodium citrate dihydrate ($C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$) were purchased from Merck. All reagents were prepared with deionized water.

Rhodamine 6G (R6G) was diluted to different concentrations from 10^{-4}M to 10^{-9}M and served as samples molecule for testing the SERS activity.

A type of multimode fiber with core/cladding diameter of 50/125 µm and NA of 0.22 was chosen in the experiment and supplied from Thorlabs (USA). The modified end of the fiber was carefully cleaved so that it was perpendicular to the axis

2.2. Photochemical Deposition Process

The reaction solution for deposition and growth of AgNPs on an optical fiber core was prepared by mixing an optimal molar concentration of aqueous $AgNO_3$ (0.1 mM) and $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ (3 mM) in a volume ratio of 1:1 with rapid stirring for 5 min, then a freshly prepared $NaBH_4$ solution (0.02 mM) was added by drop wise addition to the mixture under vigorous stirring for 15min, and after that it was kept in the dark at room temperature (Figure 1).

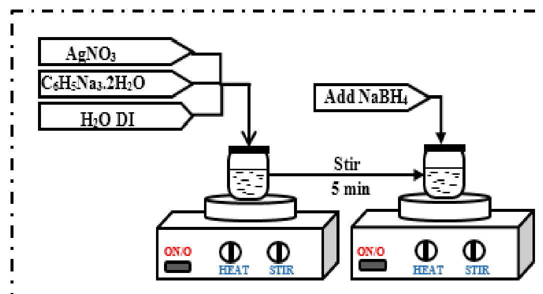


Figure 1: Schematic diagram of the experimental procedure for the preparation of silver solution mixture to depositing silver nanoparticles on the end of multi-mode fiber core.

After that the laser irradiation growth and deposition of AgNPs on an optical fiber core were performed by the green laser (Laserlands, China), which propagated through the fiber with the central wavelength of 532 nm and high power density, as displayed in Figure 2. It was focused onto one end of multimode optical fiber (50/125 µm) glued to the grin-rod via an objective lens of 10 x (NA=0.22), the other end of multimode optical fiber had an FC/PC standard connector. So, the laser source could be coupled to the optical fibers easily. The tail of the fiber was fixed on a homemade fiber holder in which the position of the tail of the fiber can be finely adjusted and was dipped into the reaction solution and then the laser beam was introduced into the solution through the optical fiber core. Growth and deposition of AgNPs can be formed on an optical fiber core after illumination of a few minutes. During the deposition process, the reaction solution was contained in a box with stable temperature by using Peltier thermoelectric cooler to avoid influence of the temperature effect on the growth processing of AgNPs. The deposition process can be stopped by either closing the laser source or removing the reaction solution.

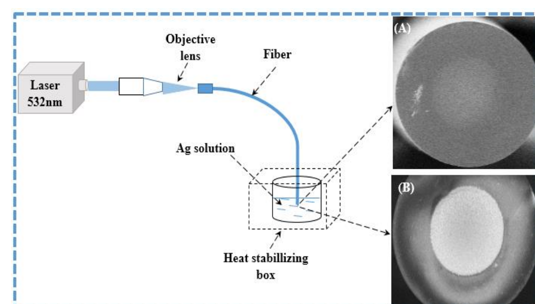


Figure 2: Setup for the laser irradiation growth and deposition process of AgNPs on an optical fiber core and optical photographs of the modified end (A) before deposition and (B) after deposition.

2.3. Characterisation

The morphology of deposited AgNPs were observed by scanning electron microscopy (SEM). The SEM micrographs were obtained using a high resolution field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) S-4800.

2.4. Detection of the SERS Spectrum

The schematic experimental setup of SERS measurement using AgNPs deposited on an optical fiber probes is shown in Figure 3. To investigate the performance of the fiber SERS probes, we used low concentrations of R6G solution as sample molecules and detected their SERS spectra. An aqueous solution of R6G was diluted in deionized water to make solutions with different concentrations ranging from 10^{-4}M to 10^{-9}M. Then droplets of 1 µL of the R6G-diltuted solutions were dropped on the fiber SERS probes and naturally dried in air before SERS detection so that R6G molecules could be absorbed onto the AgNPs. The SERS spectra were detected by using Raman Microscope system (Horiba Scientific LabRAM HR Evolution). The Raman scattering measurements were performed at room temperature with a laser excitation wavelength of 532 nm.

The fiber SERS probe was fixed perpendicularly to the objective lens by a fiber holder and focused on by exciting laser beam. The detected area was about 5 µm in diameter with an incident laser power of 2.6 mW. The typical spectrum acquisition time is 1s.

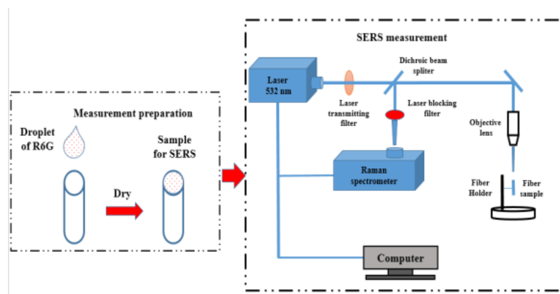


Figure 3: Schematic diagram of the SERS measurement by the fiber SERS probes.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows SEM images of the modified end (A) before deposition and (B) after deposition. As can be seen, the deposition of AgNPs is concentrated on the core area of the distal end, which corresponds to the fundamental mode of the multi-mode fiber. It can be understood that the growth and deposition of AgNPs exist only on the main laser-irradiated area of the the substrate [15]. The deposition process of AgNPs on the core of the optical fiber is possible because of the optical gradient force near the distal end, suspended AgNP’s are driven toward the region where the optical field is more intense and are thus finally attached to the core of the distal fiber end.

Figure 4 shows SEM images of deposited AgNP’s prepared by using a reaction solution with different irradiation time at the room temperature. From these photographs, the deposition and growth evolution can be legibly observed. On the end of fibre core, silver ions were reduced from solution and well-dispersed AgNP’s from 20 to 100 nm formed under illumination of green laser beam within short exposure time of 1 min as shown in Figure 4a. The evolution of growth and deposition of AgNPs can be clearly observed with the increasing of exposure time as showm in Figures 4b-d.

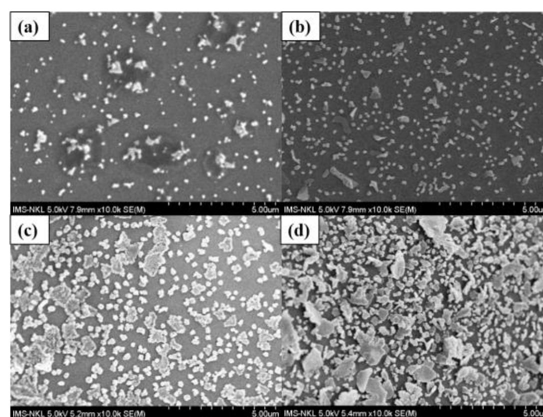


Figure 4: SEM images of silver nanopaticles deposited on the core of the distal fiber end with different irradiation time at the room temperature. (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 3 min and (d) 4 min.

The density of AgNPs became denser and larger for cooling the reaction solution at 5^{0}C as shown in Figure 5a. Because of the temperature of reaction solution effect the growing and aggregative process of AgNPs [16]. Some of the AgNPs aggregated and formed a larger cluster like nano-flakes with exposure time of 3 min, as shown in Figure 5b. Figure 5c verified some dendrites formed at the end of optical fibre core with exposure time of 5 min. The dendritic structure of silver grows denser with increasing deposition time to 7 min. As shown in Figure 5d, more branches grow from dendrites. The branches become longer and stretch out onto the surface of the end optical fibre core. The SEM images indicated in Figure 5 show that the Ag

nanostructures growth and deposited on the end of multimode fibre core are widely aggregated following to the exposed time and a large number of hot spots could be produced and increased.

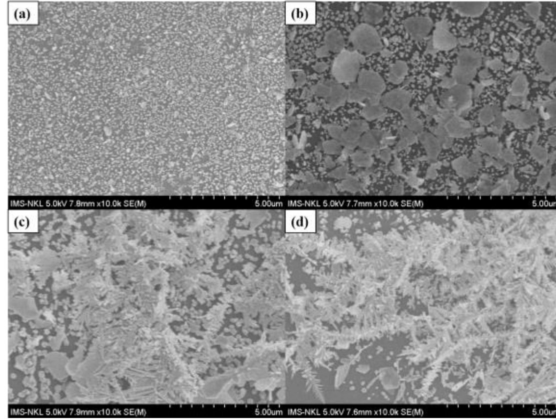


Figure 5: SEM images of silver nanopaticles deposited on the core of the distal fiber end with different irradiation time for cooling the reaction solution at 5^0C . (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min and (d) 7 min.

To investigate the morphological effects of AgNPs to the SERS activity, we measured the SERS spectra with the laser focusing on different positions of the as-prepared AgNPs on the end of optical fibre probe by using using Raman Microscope system (Horiba Scientific LabRAM HR Evolution) (Figure 6). The results showed that there is a small different in intensity, which is mainly caused by AgNPs with different shapes. The count is 21 000, which suggest that silver dendrites structure have good SERS activity.

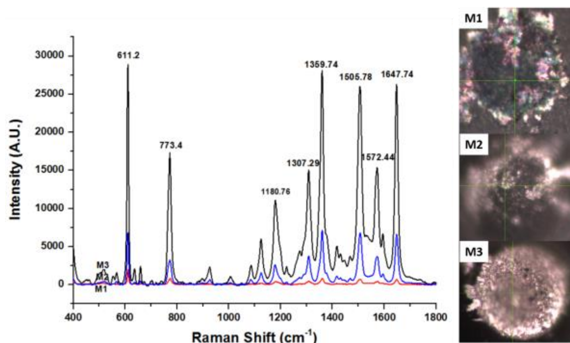


Figure 6: SERS spectra of R6G (10^{-4} M) detected from the modified end of the probe at different position (M_1: AgNPs; M_2: nano silver flakes, M_3: nano silver dendrites). The excitation laser power is 2.6mW.

The figure 7 illustrates the SERS spectra of R6G solution with ultralow concentration from 10^{-4} M to 10^{-9} M. The results showed that the intensity of the SERS signal increases as the concentration of R6G increases. The strong Raman bands of R6G-adsorbed Ag nanostructures were clearly observed with the feature characteristic peaks at around 611.2 cm^{-1} associated with C–C–C ring in-plane, 773.4 cm^{-1} assigned to out-of-plane bending, 1180.76 cm^{-1} correspond to the C–H in-plane bending vibrations, and 1307.29 cm^{-1}, 1359.74 cm^{-1}, 1505.78 cm^{-1}, 1572.44 cm^{-1} and 1647.74 cm^{-1} correspond to the symmetric modes of C–C in-plane stretching vibrations [17].

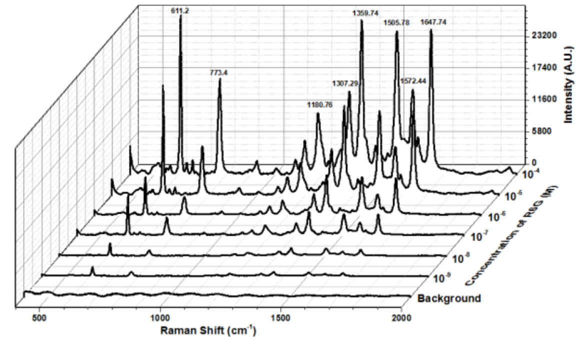


Figure 7: SERS spectra of R6G solutions detected from the modified end of the probe with the concentrations ranging from 10^{-4}M to 10^{-9}M. The excitation laser power is 2.6 mW.

To quantitatively estimate the Ag nanostructure-induced enhancement, we could calculate the enhancement factor (EF). The EF of SERS fibre probes strongly depends on the SERS conditions such as morphology of substrate, analytic, excitation wavelength, etc., and can be calculated by the formula [8]:

$$EF = \left(\frac{I_{SERS}}{C_{SERS}}\right)\left(\frac{C_R}{I_R}\right)$$

Where I_{SERS} represents the enhanced Raman intensity of R6G adsorbed on an Ag nanostructure functionalized optical fibre probe and I_R represents the normal Raman intensity (non-SERS) of R6G on the optical fibre probe without Ag nanostructure, C_{SERS} and C_R are the concentration of R6G in SERS spectrum and in normal Raman spectrum, respectively. In all measurements, the same volume of R6G solution is used of 1 µL. The calculated values of EF for major Raman peaks of R6G of fiber SERS probe with the same R6G concentration of 10^{-4}M is shown in Table 1. However, the normal Raman signals of R6G are hard to be acquired at an ultralow concentration (e.g., 10^{-4} M) by a fibre probe without Ag nanostructure. So, the R6G

with a high concentration of 1 M is applied to obtain the Raman spectrum as shown in Figure 6 (Background line).

Table 1: Values of EF for major Raman peaks of R6G on the SERS fibre probe

Peak position (cm^{-1})	EF
611.2	$5.3x10^6$
773.4	$2.8\ x10^6$
1180.76	$2.4\ x10^6$
1307.29	$2.2\ x10^6$
1359.74	$5.7\ x10^6$
1505.78	$4.5\ x10^6$
1572.44	$4.3\ x10^6$
1647.74	$6.7\ x10^6$

From Table 1, we can legibly observe that the EF for major Raman peaks of R6G molecule with concentration of 10^{-4} M at the peak position of 1647.74 cm^{-1} is the greatest in the case of the Ag dendrites structure optical fibre probes and calculated to be $6.7x10^{-6}$. The highly performance SERS signal intensity of this Ag dendrite structure optical fibre probes could be postulated for two SERS enhancement mechanisms, which are electromagnetic enhancement and chemical enhancement. Chemical enhancement involves charge transfer between the SERS substrate and the detected molecules. However, in our experiment, the interaction is physical adsorption and there is no bands shift between normal Raman spectra and SERS spectra of R6G. Consequently, the highly performance SERS signal intensity of this Ag dendrites structure optical fibre probes could be primarily assigned to an electromagnetic enhancement effect. This effect creates from the light induced localized surface plasmon resonance (LSPR). Since the short distances among dendritic branches, and large curvature regions between the trunk and branches and the fractal features of silver dendrites nanostructure may allow the formation many of SERS 'hot-spots' where the optical field intensity is much higher than that at other sites. The Ag dendrites nanostructure optical fibre probes could provide a number of highly active hot-spots that may promote giant electromagnetic enhancement thus obtaining a higher enhancement factor value. Therefore, these results illustrate that the optical fibre probe with silver dendrites nanostructures on the end of fibre core prepared by laser induced method possesses optimum SERS activity could be a good candidate for an improved SERS probe.

CONCLUSION

In summary, an investigation of the shape and density of silver nanoparticles deposited on the fiber end of optical fiber SERS probes by using photochemical method. This novel method showed that the silver nanoparticles is confined within the core area of the end of multimode fibre and demonstrated growth and deposited Ag nanostructures occur only in the main laser-irradiated area on the end of multimode fibre core. Under the condition of detectable silver nanoparticles deposition, cooling reaction solution (from 3^0C to 6^0C) would speed up the deposition. The shape of the silver nanoparticles was strongly dependent on the irradiation time. By controlling these conditions, we obtained spherical, triangular silver nanoparticles and silver dendrites on the optical fibre core. The achieved SERS activity substrates on the fibre probes are demonstrated with the detections of low concentration of R6G aqueous solutions in the range of 10^{-4}-10^{-9}M. The achieved SERS activity coupled with silver dendrites substrate on the fibre probe has been improved with the best enhancement factor of $6.7x10^6$ for the peak position of 1647.74 cm^{-1} of the SERS spectra from the R6G with concentration of 10^{-4}M due to the creation of many hot-spots for amplifying Ramann signals. This SERS optical fibre probe is a good promising candidate for direct, rapid, real-time, non-destructive chemical detection method and has great potential for chemical compact optical fibre sensors.

Acknowledgment

This work is funded by Vietnam Academy of Science and Technology (VAST) under Application and Development of Technology under grant number UDPTCN02/19-21.

References

1. G. Doria, J. Conde, B. Veigas, L. Giestas, C. Almeida, M. Assunção, J. Rosa, and P. V. Baptista, *Sensors*, 12, 2, 1657–1687 (2012).

2. G. Gahlawat and A. R. Choudhury, *RSC Adv.*, 9,

23, 12944–12967 (2019).

3. M. Davidson, Y. Ji, G. J. Leong, N. C. Kovach, B. G. Trewyn, and R. M. Richards, *ACS Appl. Nano Mater.*, 1, 9, 4386–4400, (2018).

4. T. S. Rodrigues, A. G. M. da Silva, and P. H. C. Camargo, *J. Mater. Chem. A*, 7, 11, 5857–5874 (2019).

5. M. Azharuddin, G. H. Zhu, D. Das, E. Ozgur, L. Uzun, A. P. F. Turner, and H. K. Patra, *Chem. Commun.*, 55, 49, 6964–6996 (2019).

6. C. Chen, W. Liu, S. Tian, and T. Hong, *Sensors*, 19, 7, 1712, (2019).

7. A. Rout, G. Boltaev, R. Ganeev, Y. Fu, S. Maurya, V. Kim, K. Rao, and C. Guo, *Nanomaterials*, 9, 2, 291, (2019).

8. Z. Huang, X. Lei, Y. Liu, Z. Wang, X. Wang, Z. Wang, Q. Mao, and G. Meng, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 31, 17247–17254 (2015).

9. C. Viets and W. Hill, *Sensors Actuators B Chem.*, 51, 1–3, 92–99, (1998).

10. K. Liu, Y. Bai, L. Zhang, Z. Yang, Q. Fan, H. Zheng, Y. Yin, and C. Gao, *Nano Lett.*, 16, 6, 3675–3681, (2016).

11. C. Xue, G. S. Métraux, J. E. Millstone, and C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 26, 8337–8344, (2008).

12. S. Wang, L.-P. Xu, Y. Wen, H. Du, S. Wang, and X. Zhang, *Nanoscale*, 5, 10, 4284 (2013).

13. K. Setoura, S. Ito, M. Yamada, H. Yamauchi, and H. Miyasaka, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 344, 168–177, (2017).

14. K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 6, 1825–1827 (2010).

15. Y. Niidome, A. Hori, H. Takahashi, Y. Goto, and S. Yamada, *Nano Lett.*, 1, 7, 365–369 (2001).

16. S. Piñero, S. Camero, and S. Blanco, *J. Phys. Conf. Ser.*, 786, 12020, (2017).

17. M. Ujihara, N. Dang, and T. Imae, *Sensors*, 17, 11, 2563 (2017).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT HẠT CHITOSAN ĐỂ HẤP THỤ PHÂN ĐẠM URE

Lê Thị Hiên [1]*, Đỗ Văn Dũng[2]

[1]Khoa Công nghệ Nông nghiệp , Trường Đại học Công nghệ. Đại học Quốc gia Hà Nội, 312 Nhà G2, 144 Xuân Thủy – Cầu Giấy – Hà Nội

[2]Khoa Vật lý kỹ thuật và Công nghệ Nano, Trường Đại học Công nghệ. Đại học Quốc gia Hà Nội, Nhà E4, 144 Xuân Thủy – Cầu Giấy – Hà Nội

*Email: lehien@vnu.edu.vn

Tóm tắt:

Trong các loại dưỡng chất thiết yếu cho cây trồng phân ure được sử dụng nhiều nhất trong số các loại phân đạm. Tuy nhiên, cây trồng chỉ hấp thụ được chỉ từ 30-40% lượng ure cung cấp do phân ure dễ bị phân hủy và rửa trôi trong đất gây lãng phí và ô nhiễm môi trường. Trong công trình này, nghiên cứu chế tạo hạt chitosan để hấp thụ và giải phóng ure. Hạt gel chitosan được chế tạo bằng cách bơm dung dịch chitosan vào dung dịch chất hoạt động bề mặt natri dodecyl sulphat (SDS) hoặc dung dịch muối Na_2HPO_4. Hạt gel chitosan tương ứng tạo thành có dạng hình cầu rỗng và hình cầu đặc với đường kính hạt gel phụ thuộc vào thể tích giọt dung dịch chitosan. Hạt chitosan mang phân đạm ure được tạo ra bằng cách ngâm các hạt gel chitosan trong dung dịch ure với các nồng độ khác nhau. Sự có mặt của ure trong hạt gel được khẳng định bằng phương pháp phổ hồng ngoại chuyển đổi chuỗi Fourier (FTIR). Ure được định lượng bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-vis tại bước sóng 437 nm sử dụng thuốc thử 4-(Dimethylamino)benzaldehyde (DMAB). Thời gian để lượng ure hấp thụ tối đa vào hạt gel chitosan là 30 phút. Hạt chitosan đường kính 1mm được tạo bởi dung dịch SDS với khối lượng 30,3 mg/ 10 hạt có tỉ lệ phần trăm khối lượng ure lớn nhất, khoảng 96%.

Từ khóa*:* Chitosan, 4-(Dimethylamino)benzaldehyde, DMAB, phân đạm, ure.

GIỚI THIỆU

Trong 13 loại dưỡng chất thiết yếu cho cây trồng thì đạm đứng vị trí hàng đầu về lượng hấp thụ với tầm quan trọng cao nhất. Do đó, phân đạm là loại phân bón có nhu cầu sử dụng nhiều nhất trên thế giới (khoảng 115 triệu tấn, chiếm khoảng 60% nhu cầu phân bón) [1]. Ure được sử dụng nhiều nhất trong số các loại phân đạm (59%) do chứa tỉ lệ khối lượng nguyên tố nitơ lớn nhất (47%). Tuy nhiên, phân ure hút ẩm mạnh, tan nhanh trong nước, dễ bị phân hủy trong môi trường đất kiềm và nhiệt độ cao hoặc bị enzyme urease thủy phân thành khí amoniac và cacbonic khiến lượng đạm cây trồng hấp thụ được chỉ từ 30-40% lượng cung cấp, dẫn đến lãng phí phân bón và ô nhiễm môi trường đất, nước và không khí. Do đó, để tăng hiệu suất sử dụng phân đạm ure, hiện nay đã phát triển một số công nghệ sản xuất như bổ sung chất ức chế enzyme urease nhằm hạn chế enzyme này trong đất phân hủy đạm, công nghệ chế tạo phân đạm chậm tan với một số loại bột như silicon, zeolite có thể tiết kiệm lượng đạm 20% [2]. Cùng với đó, các nhà khoa học đang nghiên cứu chế tạo phân ure nhả chậm với khả năng cung cấp chất dinh dưỡng cho cây trong một thời gian tương đối dài, làm giảm thiểu khả năng thất thoát chất dinh dưỡng do rửa trôi, bay hơi. Phân ure giải phóng chậm có thể là các sản phẩm của phản ứng urê-aldehyt, hay phân bón dạng nhựa trao đổi ion hoặc các hạt polyme phân hủy sinh học mang ure. Phân hủy sinh học là yếu tố quan trọng cho việc phát triển nông nghiệp bền vững. Trong số các polyme phục vụ mục đích này, chitosan đang nhận được rất nhiều sự quan tâm, vì chitosan là polyme bán tổng hợp từ polyme thiên nhiên chitin tách từ vỏ giáp xác như tôm, cua là phụ phẩm của ngành thủy hải sản và chitosan có khả năng phân hủy dễ dàng trong điều kiện tự nhiên sau khoảng 20 ngày [3]. Bên cạnh đó, chitosan còn có thể tạo hydrogel là vật liệu giữ nước cho đất [4] và hấp thụ rất tốt các chất màu công nghiệp [5] cũng như các dược chất nano [6].

Chitosan mang ure để ứng dụng trong nông nghiệp đã được nghiên cứu chế tạo theo một số phương pháp như: phương pháp nhũ hóa và liên kết chéo bằng ginipin [7], tạo hạt nano chitosan sử dụng axit methacrylic [8], tạo hỗn hợp chitosan với axit humic và ure trong dung dịch [9], trộn trực tiếp ure với chitosan và betonit [3],. Mỗi phương pháp có các ưu nhược điểm riêng, tùy các mục đích ứng dụng làm phân bón lá hay phân bón rễ. Tuy nhiên, tỉ lệ phần trăm khối lượng ure trong các tổ hợp vật liệu này thường không cao, khoảng dưới 70% [7]. Mục đích của công trình này là nghiên cứu phương pháp đơn

giản chế tạo vật liệu chitosan mang ure với tỉ lệ khối lượng ure lớn.

THỰC NGHIỆM

Nguyên vật liệu

Chitosan (độ deacetyl hóa > 90%), ure, Na_2HPO_4, SDS (Biobasic. Canada), axetonitril, axit axetic 100%, axit clohydric 37% (AR. Trung Quốc), 4-(Dimethylamino)benzaldehyde (Sigma-Aldrich), nước cất deion bằng hệ thống lọc Labconco waterpro RO.

Tổng hợp hạt chitosan hydrogel. Bơm 1 ml dung dịch chitosan trong axit axetic 1,5% ở 25ºC bằng kim tiêm với thể tích giọt chitosan là 11 µl và 6,5 µl trong thời gian tương ứng là 2 phút và 3 phút vào 5 ml dung dịch SDS nồng độ 5 mg/ml hoặc 5 ml dung dịch Na_2HPO_4 nồng độ 0,5M, 0,25M và 0,1M đặt trên máy lắc tròn với tốc độ 320 rpm. Tiếp tục lắc trong 30 phút đến 60 phút. Lọc và thu lại các hạt gel bằng sàng lọc kích thước lỗ 0,5 mm và rửa sạch bằng nước cất.

Tạo hạt gel chitosan mang ure và định lượng ure hấp thụ vào hạt. Ngâm 10 đến 20 hạt gel chitosan ở trên trong 1ml dung dịch ure với các nồng độ 150 mg/ml, 250 mg/ml ở 25ºC. Sau các khoảng thời gian15 phút, 30 phút, 1 giờ, 24 giờ và 48 giờ, lấy 100 µl dung dịch để phân tích nồng độ ure còn lại trong dung dịch. Hạt gel chitosan ure được rửa sạch bằng nước cất, sấy khô ở 50ºC trong 2 giờ và cân bằng cân phân tích.
Mẫu lấy ra phân tích được pha loãng 5 lần bằng nước cất thành 500 µl, trộn với 900 µl thuốc thử 4-(Dimethylamino)benzaldehyde (DMAB) trong acetonitrile và 30 µl HCl đặc, để trong hai phút ở 25ºC rồi đo độ hấp thụ tại bước sóng 437 nm dựa theo phương pháp của Giraldo [10]. Dựa vào đường chuẩn phụ thuộc của độ hấp thụ tại 437 nm của hợp chất ure-DMAB vào nồng độ ure xác định được nồng độ của ure trong dung dịch. Khối lượng của ure hấp thụ vào hạt gel chitosan được tính bằng khối lượng ure từ dung dịch ban đầu trừ đi khối lượng ure còn lại ở dung dịch sau khi ngâm hạt gel trong dung dịch sau thời gian t.
Tỉ lệ phần trăm về khối lượng của ure có trong hạt chitosan ure được tính bằng thương số của khối lượng ure đã hấp thụ với khối lượng của hạt chitosan ure.

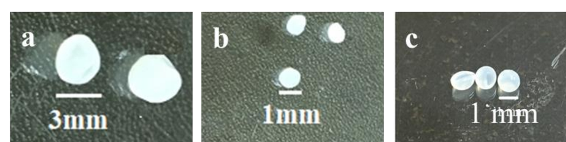
Các phương pháp phân tích. Phổ hồng ngoại biến đổi chuỗi Fourier (FTIR) được đo trên thiết bị Shimadzu IR Prestige-21. Ảnh hình thái học của các hạt gel chitosan được chụp bằng máy ảnh kỹ thuật số. Khối lượng của hạt chitosan và chitosan ure được cân bằng cân phân tích AND GR200. Phổ hấp thụ UV-vis và độ hấp thụ tại bước sóng 437 nm của hợp chất ure-DMAB được đo bằng quang phổ kế nhỏ giọt Thermo Scientific NanoDrop 2000. Các phép đo đều thực hiện 3 lần và lấy giá trị trung bình.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tổng hợp hạt gel chitosan

a. Khảo sát sự gel hóa chitosan bằng chất hoạt động bề mặt mang điện tích âm SDS

Hạt gel chitosan tạo thành trong dung dịch natri dodecyl sulphat (SDS) có cấu trúc dạng cầu rỗng, bên trong là nước (viết tắt là CS) với kích thước tương đối đồng đều. Hạt gel chitosan được tạo thành là do tương tác tĩnh điện giữa dodecyl sulphat mang điện tích âm trong dung dịch với các nhóm NH_3^+ mang điện tích dương trên mạch chitosan đã nối các mạch chitosan lại với nhau. Không những vậy, SDS còn là chất hoạt động bề mặt nên làm cho gel có dạng cầu rỗng. Đường kính trung bình của hạt tỉ lệ thuận với thể tích giọt chitosan nhỏ vào dung dịch SDS. Cụ thể, khi nhỏ dung dịch chitosan với thể tích 11 µl và 6,5 µl thì thu được hạt CS với đường kính lần lượt là 3 mm (hạt lớn kí hiệu là CSL) và 1 mm (hạt nhỏ kí hiệu là CSN) (Hình 1.a và b). Hiệu suất tạo hạt được tính bằng tỉ số giữa số giọt chitosan nhỏ vào dung dịch SDS và số hạt CS tạo thành. Hiệu suất tạo hạt đạt trên 90% sau khoảng thời gian từ 30 đến 60 phút (Bảng 1).



Hình 1. Hạt gel chitosan CSL (a), CSN(b) hình thành trong dung dịch SDS và hạt CNN (c) hình thành trong dung dịch muối Na_2HPO_4

b. Khảo sát sự hydrogel hóa chitosan bằng muối Na_2HPO_4

Hạt gel chitosan tạo thành trong dung dịch muối Na_2HPO_4 có cấu trúc dạng cầu đặc (viết tắt là CNN) với kích thước tương đối đồng đều, đường kính trung bình khoảng 1 mm (Hình 1.c). Các hạt hydrogel CNN được tạo ra nhờ liên kết lực tĩnh điện giữa NH_3^+ của chitosan và ion HPO_4^{2-} của muối Na_2HPO_4. Kết quả cho thấy, với nồng độ dung dịch chitosan thấp hơn 20 mg/ml thì không thể tạo thành hạt gel do nồng độ chitosan thấp, lượng cation NH_3^+ thấp nên lực tương tác tĩnh

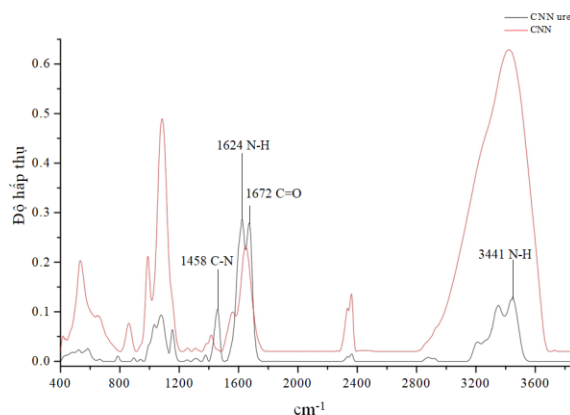
điện kém không tạo thành liên kết khâu mạch với ion âm của Na_2HPO_4 để tạo thành hạt hydrogel được mà chỉ tạo được màng. Cùng với đó, nồng độ muối Na_2HPO_4 thấp hơn 0,25M cũng không thể tạo thành do với nồng độ ion HPO_4^{2-} thấp không đủ để liên kết với ion NH_3^+ để tạo thành hạt hydrogel. Thông số tạo hạt CNN tóm tắt trong bảng 1. Các thông số hạt cầu đặc CNN gần tương đương với hạt cầu rỗng CSN, chỉ có khối lượng hạt lớn hơn do CNN là hạt đặc, còn CSN là hạt cầu rỗng.

Bảng 1: Các thông số tạo hạt gel chitosan của các hạt CSN, CSL và CN

Loại hạt	CSL	CSN	CNN
Chất gel hóa chitosan	SDS	SDS	Na_2HPO_4
Nồng độ dung dịch chitosan (mg/ml)	7	7	20
Hình thái học	Cầu rỗng	Cầu rỗng	Cầu đặc
Thể tích giọt dung dịch chitosan (µl)	11	6,5	6,5
Đường kính trung bình của hạt gel chitosan (mm)	3	1	1
Khối lượng 10 hạt (mg)	6,8±0,4	1,1±0,1	5,6±0,3
Hiệu suất tạo hạt (%)	92±10	96±9	95±4
Thời gian tạo các hạt gel hoàn chỉnh (phút)	60	30	30

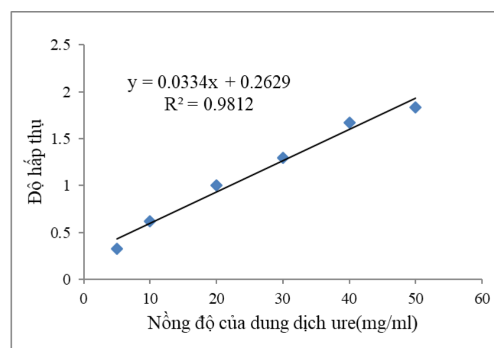
Khảo sát sự hấp thụ ure của các hạt gel chitosan

Sự hấp thụ ure vào hạt gel chitosan đặc và rỗng, đường kính 1 mm CNN (Hình 2) và CSN (không trình bày ở đây) được phân tích bằng phổ FTIR. Phổ FTIR của hạt gel chitosan sau khi hấp thụ ure xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng cho dao động của các liên kết N-H (1624 cm^{-1}), C=O (1672-1674 cm^{-1}) và C-N (1458-1465 cm^{-1}) của ure [11], cho thấy ure đã được hấp thụ vào hạt gel chitosan.



Hình 2. Phổ FTIR của mẫu CNN trước và sau khi ngâm trong dung dịch ure

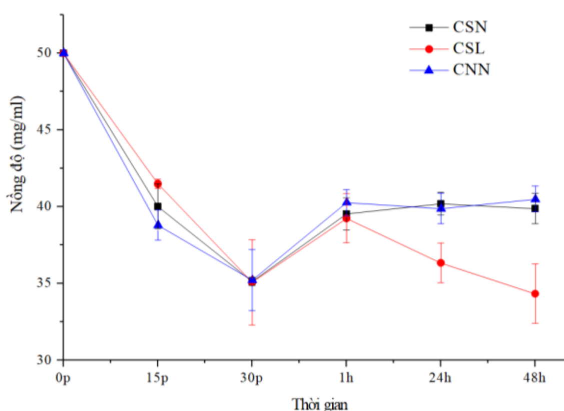
Đường chuẩn phụ thuộc của độ hấp thụ hợp chất ure-DMAB tại bước sóng 437 nm vào nồng độ ure trong khoảng từ 5 mg/ml đến 50 mg/ml có độ tuyến tính cao (R^2 = 0,9812) được dùng để xác định nồng độ của ure trong các thí nghiệm hạt gel chitosan hấp thụ ure (Hình 3).



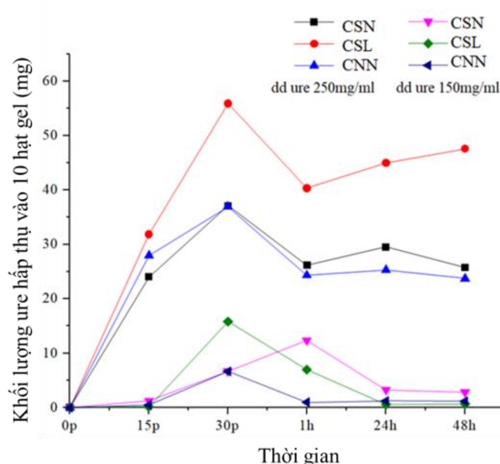
Hình 3. Đường chuẩn phụ thuộc của độ hấp thụ hợp chất ure-DMAB tại bước sóng 437 nm vào nồng độ ure

Khảo sát biến thiên nồng độ ure trong dung dịch khi ngâm ba loại hạt chitosan theo thời gian cho thấy, nồng độ ure giảm và đạt nồng độ nhỏ nhất sau 30 phút ở cả ba loại hạt gel (Hình 4). Đó là do ure đã được hấp thụ vào các hạt gel, làm cho nồng độ ure còn lại trong dung dịch giảm đi. Nồng độ ure trong dung dịch nhỏ nhất nghĩa là lượng ure hấp thụ vào hạt gel lớn nhất. Như vậy, thời gian cần thiết để hấp thụ tối đa ure vào ba loại hạt chitosan là 30 phút.

Khảo sát khối lượng ure hấp thụ vào ba loại hạt gel với hai dung dịch ure nồng độ 150 mg/ml và 250 mg/ml cho thấy nồng độ dung dịch ure lớn hơn thì lượng ure hấp thụ vào hạt gel lớn hơn và thời gian hấp thụ cực đại cho cả hai nồng độ đều là 30 phút (Hình 5).



Hình 4. Sự phụ thuộc của nồng độ của dung dịch ure 50mg/ml theo thời gian sau khi ngâm với các loại hạt gel chitosan (CSN, CSL, CNN).



Hình 5. Khối lượng ure được hấp thụ vào 10 hạt gel chitosan theo thời gian trong dung dịch ure nồng độ 150mg/ml và 250mg/ml

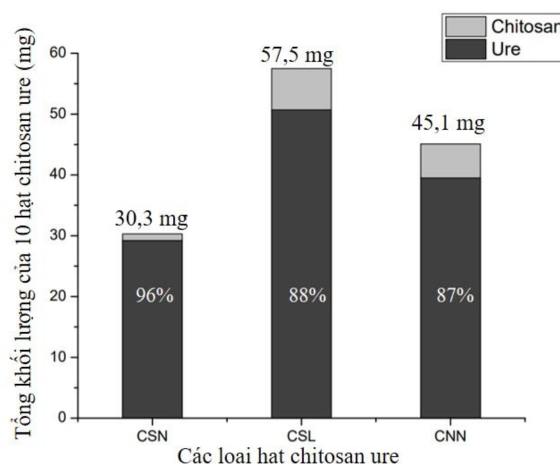
Tỉ lệ phần trăm về khối lượng của ure trong ba loại hạt gel đã hấp thụ ure trong dung dịch 250 mg/ml sau 30 phút được tổng hợp trong bảng 2 và thể hiện qua biểu đồ hình 6. Kết quả cho thấy, ở hạt CSN tỉ lệ khối lượng của ure lớn hơn CNN do hạt CSN là hạt chitosan rỗng nên khối lượng chitosan nhỏ hơn hạt CNN là hạt chitosan đặc. So sánh hạt chitosan rỗng lớn và nhỏ cho thấy, hạt càng nhỏ thì tỉ lệ ure hấp thụ vào càng lớn. Như vậy, hạt gel chitosan có cấu trúc rỗng và kích thước nhỏ sẽ hấp thụ ure với tỉ lệ khối lượng ure là lớn nhất, khoảng 97%. Tỉ lệ này là tương đối lớn so với các công trình chế tạo chitosan ure bằng các phương pháp khác nhau đã liệt kê ở mục giới thiệu.

Bên cạnh đó, lượng ure hấp thụ vào hạt gel chitosan còn được tính bằng hiệu của khối lượng hạt chitosan-ure và khối lượng hạt chitosan khi chưa có ure theo phương pháp sấy khô và cân bằng cân phân tích (Bảng 2). Theo phương pháp này kết quả cũng tương đương với kết quả khi sử dụng phương pháp phổ hấp thụ UV-vis.

Bảng 2. Khối lượng của các loại hạt chitosan và chitosan-ure*

Hạt gel	Chitosan (mg)	Chitosan ure (mg)	Ure hấp thụ (mg)	
			Cân	Độ hấp thụ
CSN	1,1	30,3	29,2	37,1
CSL	6,8	57,5	50,7	55,9
CNN	5,6	45,1	39,5	36,9

* Khối lượng tính cho 10 hạt gel chitosan



Hình 6. Phần trăm khối lượng ure trong các hạt chitosan-ure tính theo phương pháp cân

KẾT LUẬN

Như vậy, công trình đã nghiên cứu chế tạo được ba loại hạt gel chitosan bằng phương pháp tương đối đơn giản, sử dụng chất hoạt động bề mặt SDS và dung dịch muối Na_2HPO_4. Các hạt tạo ra có kích thước tương đối đồng đều, đường kính từ 1mm đến 3 mm. Đường kính của hạt tỉ lệ thuận với thể tích của giọt dung dịch chitosan. Hạt gel chitosan được tạo bởi dung dịch SDS có cấu trúc dạng cầu rỗng, bên trong chứa nước. Các hạt gel chitosan được tạo bởi dung dịch Na_2HPO_4 có cấu trúc dạng cầu đặc.

Các hạt gel này đều hấp thụ ure tối đa sau 30 phút ngâm trong dung dịch ure. Tỉ lệ khối lượng ure trong các hạt này đạt trên 87% trong đó hạt gel chitosan rỗng với đường kính 1 mm có tỉ lệ khối lượng ure cao nhất, 96%.

Các hạt gel chitosan ure đang được nghiên cứu khả năng nhả ure trong các điều kiện môi trường pH khác nhau và ở các nhiệt độ khác nhau để làm tiền đề cho việc phát triển ứng dụng các hạt chitosan mang phân đạm ure.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài mã số QG 17.70.

Tài liệu tham khảo

1. Summary report. FAO world fertilizer trends and outlook to 2020. Food and agriculture organization of the united nations, Rome (2017).
2. Lê Công Nhất Phương, Trịnh Quang Khương, Gu Helene, Lâm Văn Thông. Báo cáo phân tích xu hướng công nghệ. Trung tâm thông tin và thống kê KH&CN (2017).
3. N. Hamid, N. Mohamad, L.Y. Hing, M.F. Dimin, M.A. Azam, M. Hassan, M. Mustaq, A. Ahmad, J. Scie. Innov. Res., 2, 893 (2013).
4. B. Cheng, B. Pei, Z. Wang, Q. Hu. RSC Adv., 7, 42036 (2017).
5. S. Chatterjee, H.N. Tran, O.B. Godfred, S.H. Woo, ACS Sustainable Chem. Eng., 6, 3, 3604 (2018).
6. Lê Thị Hiên, Nguyễn Thị Yến. Tuyển tập báo cáo toàn văn Hội nghị Công nghệ sinh học toàn quốc, Hà Nội, 529 (2018)
7. M.R. Hussain, R.R. Devi, T.K. Maji, Iranian Polym. J., 21, 473 (2012)
8.M.N.A. Hassaneen, H.M.M. Abdel, D.M.A. El-Bialy, A.M. Omer, African J. of Biotech, 13, 31, 3158 (2014).
9. B.R. Araujo, L.P.C. Romao, M.E. Doumer, Antonio S. Mangrich, J. of Env. Manag., 190, 122 (2017).
10. J.D. Giraldo, B.L. Rivas, J. Chil. Chem. Soc., 62, 2, 3538 (2017).
11. M. Manivannan, S. Rajendran, International J. of Eng. Sci. and Tech., 3, 11, 8048 (2011).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THỦY NHIỆT ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG XÚC TÁC CỦA HẠT NANO SnO_2 ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG

Phạm Văn Tuấn[1,*], Lê Trung Hiếu[1], Vũ Thị Tần[2], Trần Thị Quỳnh Hoa[3], Trần Ngọc Khiêm[1]

[1]Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội;
[2]Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội;
[3]Khoa Cơ Khí Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng, Số 55, Giải Phóng, Hà Nội.

*Email: tuan.phamvan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong công trình này, hạt nano SnO_2 được chế tạo bằng phương pháp nhiệt thủy phân từ các hóa chất $SnCl_4.5H_2O$ và NaOH. Các hạt nano SnO_2 dưới 5 nm được quan sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao. Các mẫu được chế tạo với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau từ 130 đến 190 ^oC. Đặc tính cấu trúc và hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng các phép đo nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử quét. Tính chất hấp thụ được khảo sát bằng phổ hấp thụ UV-Vis. Đặc tính quang xúc tác của hạt nano SnO_2 được nghiên cứu bằng sự phân hủy Methylene Blue thông qua phổ hấp thụ UV-Vis dưới sự chiếu sáng của ánh sáng tử ngoại. Cơ chế phân hủy chất gây ô nhiễm môi trường Methylene Blue dưới tác dụng của phản ứng quang xúc tác được trình bày chi tiết.

Từ khóa*:* Hạt nano SnO_2, ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Ô nhiễm môi trường nước là một dạng chính của ô nhiễm môi trường. Nguyên nhân chủ yếu của ô nhiễm nguồn nước là do thuốc nhuộm hữu cơ và các ion kim loại nặng vô cơ. Một số chất ô nhiễm môi trường được thải trực tiếp từ các ngành công nghiệp dược phẩm, hóa chất và dệt may. Những chất thải này sẽ gây hại cho sức khỏe con người và môi trường tự nhiên. Do đó, loại bỏ chất thải độc hại hữu cơ và vô cơ này từ các ngành công nghiệp là rất quan trọng. Oxy hóa và quang xúc tác là một cách hiệu quả để phân hủy chất gây ô nhiêm môi trường trong nước thải [1–4].

Một số oxit bán dẫn kim loại như SnO_2, TiO_2, ZnO, NO, V_2O_5,... được sử dụng làm chất quang xúc tác cho sự phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước. Trong số đó, SnO_2 là một chất quang xúc tác có nhiều ưu điểm như khả năng phản ứng bề mặt lớn, khả năng hấp thụ vô cùng lớn và số lượng các vị trí hoạt động lớn, tính trong suốt, chi phí thấp, thân thiện môi trường, có tính trơ sinh học và hóa học tốt, không độc hại, dễ sản xuất, có độ nhạy quang cao, khả năng quang hóa và độ ổn định nhiệt tốt [5–7].

Cấu trúc nano SnO_2 được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như đồng kết tủa, sol-gel, phân hủy nhiệt, nhiệt thủy phân vi sóng. Trong các phương pháp này, chế tạo cấu trúc nano SnO_2 bằng phương pháp nhiệt thủy phân có nhiều ưu điểm như các hạt đồng đều, có thể điều khiển hình thái và kích thước hạt, phương pháp đơn giản, tiết kiệm năng lượng. Hình thái cấu trúc và tính chất của hạt nano SnO_2 phụ thuộc nhiều vào phương pháp và điều kiện chế tạo [2,8–11]. Trong nghiên cứu này chúng tôi chế tạo cấu trúc nano SnO_2 bằng phương pháp nhiệt thủy phân và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hình thái, cấu trúc và tính chất quang xúc tác của cấu trúc nano SnO_2. Kết quả có thể mở ra một hướng nghiên cứu mới về sự ảnh hưởng của nhiệt độ thuỷ nhiệt đến hoạt tính xúc tác của vật liệu SnO_2.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo cấu trúc nano SnO_2 bằng phương pháp thủy nhiệt

Cấu trúc nano SnO_2 được chế tạo bằng phương pháp nhiệt thủy phân từ các tiền chất $SnCl_4.5H_2O$ và NaOH. Quy trình điển hình là một lượng thích hợp $SnCl_4.5H_2O$ được hòa tan vào trong 30 ml H_2O và một lượng thích hợp NaOH được hòa tan vào trong 30 ml H_2O. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH vào trong dung dịch $SnCl_4.5H_2O$ cho tới khi pH =7 và tiếp tục khuấy đều trong 30 phút để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Cho tiếp 20 ml C_2H_5OH vào trong hỗn hợp trên và khuấy đều trong 30 phút. Hỗn hợp này được cho vào bình thủy nhiệt, vặn chặt và cho vào lò

nhiệt. Tăng nhiệt độ lò từ nhiệt độ phòng lên 170 °C và giữ ở nhiệt độ này trong 24 giờ. Sau đó, mẫu được để nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Chất kết tủa sau quá trình thủy nhiệt được lọc rửa trong nước khử ion và ethanol bằng máy quay ly tâm. Cuối cùng mẫu được sấy khô ở 80 °C trong 24 h trong điều kiện tự nhiên. Các mẫu khác với nhiệt độ thủy nhiệt 130 °C, 150 °C, 190 °C cũng được chế tạo theo quy trình tương tự để so sánh.

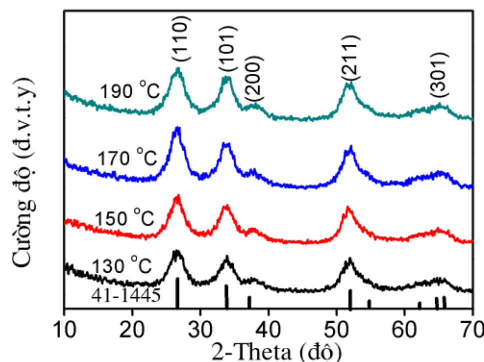
Vật liệu sau khi chế tạo được khảo sát tính chất quang xúc tác bằng cách thêm 0,2g SnO_2 vào 100 ml dung dịch Methylene Blue $C_{16}H_{18}C_lN_3S.3H_2O$ với nồng độ $3{,}55.10^{-6}$ mol/l. Hỗn hợp này được chiếu sáng bằng đèn UV với ánh sáng tử ngoại 254 nm. Sau mỗi khoảng thời gian 20 phút, 3 ml hỗn hợp được lấy ra và được tiến hành đo hấp thụ để khảo sát khả năng quang xúc tác. Tổng thời gian chiếu sáng UV là 120 phút.

Các đặc trưng vật liệu và hoạt tính quang xúc tác của hạt nano SnO_2

Cấu trúc tinh thể và thành phần pha tinh thể của mẫu được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (Siemens D5000), kích thước và hình thái bề mặt của các hạt nano SnO_2 được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét bức xạ trường (S-4800 FE-SEM, Hitachi, Japan).. Phổ hấp thụ UV-Vis (V-650 UV/VIS spectrophotometer, Jasco, USA). được sử dụng để nghiên cứu các đặc trưng hấp thụ của hạt nano SnO_2. Đặc tính quang xúc tác của hạt nano SnO_2 được nghiên cứu bằng sự phân rã Methylene Blue trong phổ hấp thụ UV-Vis dưới ánh sáng tử ngoại. Đèn tử ngoại với công suất 20W được sử dụng trong quá trình nghiên cứu tính chất quang xúc tác của hạt nano SnO_2.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Kết quả cho thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ ở các góc 2θ là 26,62°, 33,62°, 37,75°, 52,02° và 65,07° tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (110), (101), (200), (211) và (301). Các đỉnh này tương ứng với cấu trúc tetragonal của SnO_2 [4,8]. Kết quả này phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 41-1445. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng lên từ 130 đến 190 °C, vị trí các đỉnh nhiễu xạ không thay đổi chứng tỏ cấu trúc tinh thể của SnO_2 không thay đổi và độ rộng bán phổ của đỉnh nhiễu xạ thay đổi không đáng kể chứng tỏ kích thước hạt nano tinh thể SnO_2 có thay đổi không nhiều khi tăng nhiệt độ ủ thủy nhiệt.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

Kích thước tinh thể của nano tinh thể SnO_2 được tính bằng công thức Debye-Scherrer:

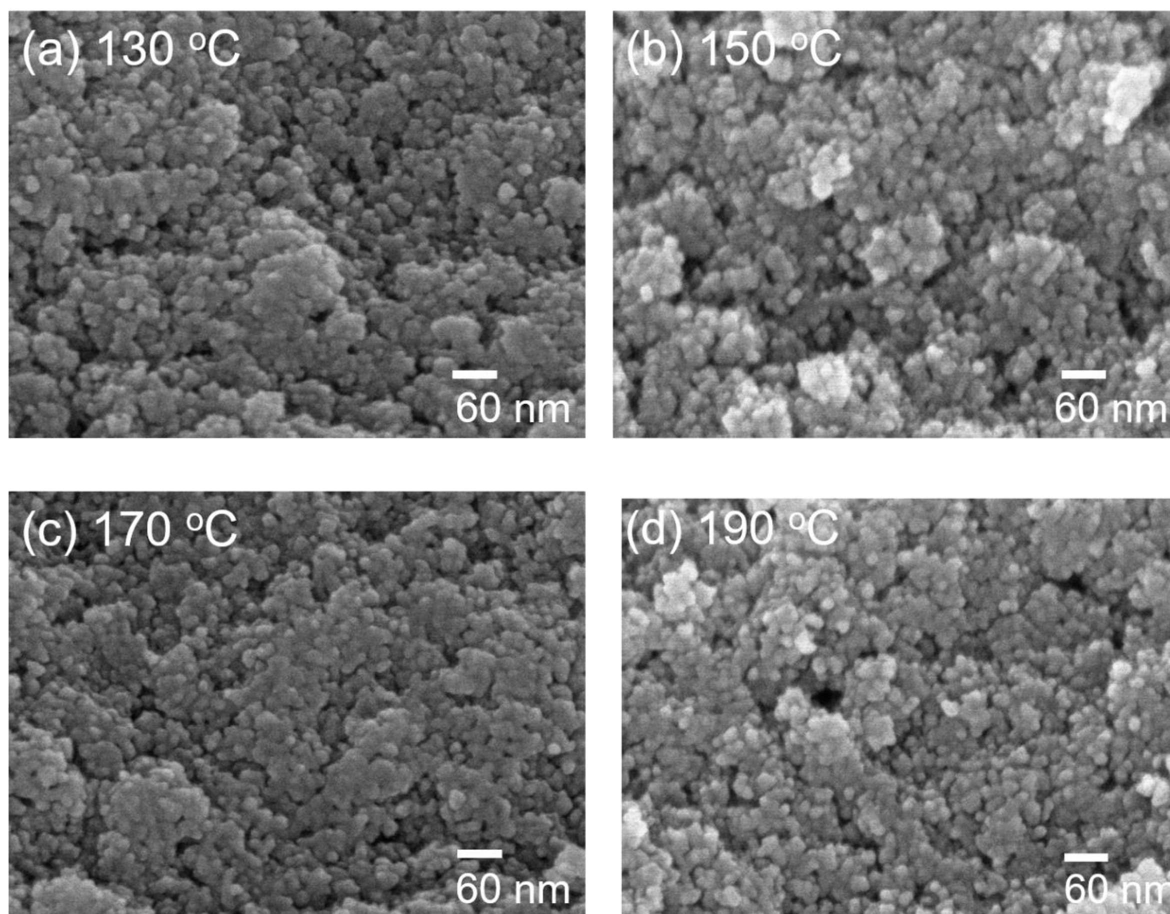
$$D = k\lambda / (\beta\cos\theta).$$

Trong đó, D là kích thước trung bình của tinh thể (nm), *k* hằng số (0,9), λ là bước sóng tia X ((1,5406 Å), *β* là độ rộng bán phổ (FWHM) và θ là góc nhiễu xạ. Kích thước trung bình của hạt nano SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau được chỉ ra trong bảng 1. Từ kết quả bảng 1, kích thước tinh thể trung bình của SnO_2 nhỏ hơn 5 nm và kích thước này thay đổi không đáng kể theo nhiệt độ ủ nhiệt.

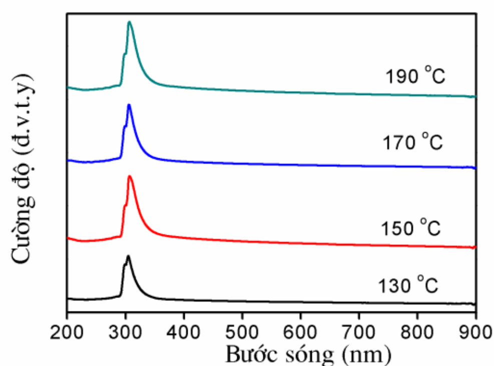
Bảng 1: Kích thước tinh thể trung bình của SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

Mẫu	Kích thước tinh thể trung bình (nm)
SnO_2 (130 °C)	3,14
SnO_2 (150 °C)	3,25
SnO_2 (170 °C)	3,27
SnO_2 (190 °C)	3,34

Hình 2 là ảnh FESEM của các mẫu nano SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Kết quả cho thấy rằng với cùng một chế độ ủ nhiệt các hạt nano SnO_2 có kích thước tương đối đồng đều. Với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau từ 130 °C đến 170 °C, hình thái và kích thước của hạt nano SnO_2 thay đổi không đáng kể và có kích thước trung bình dưới 5 nm.



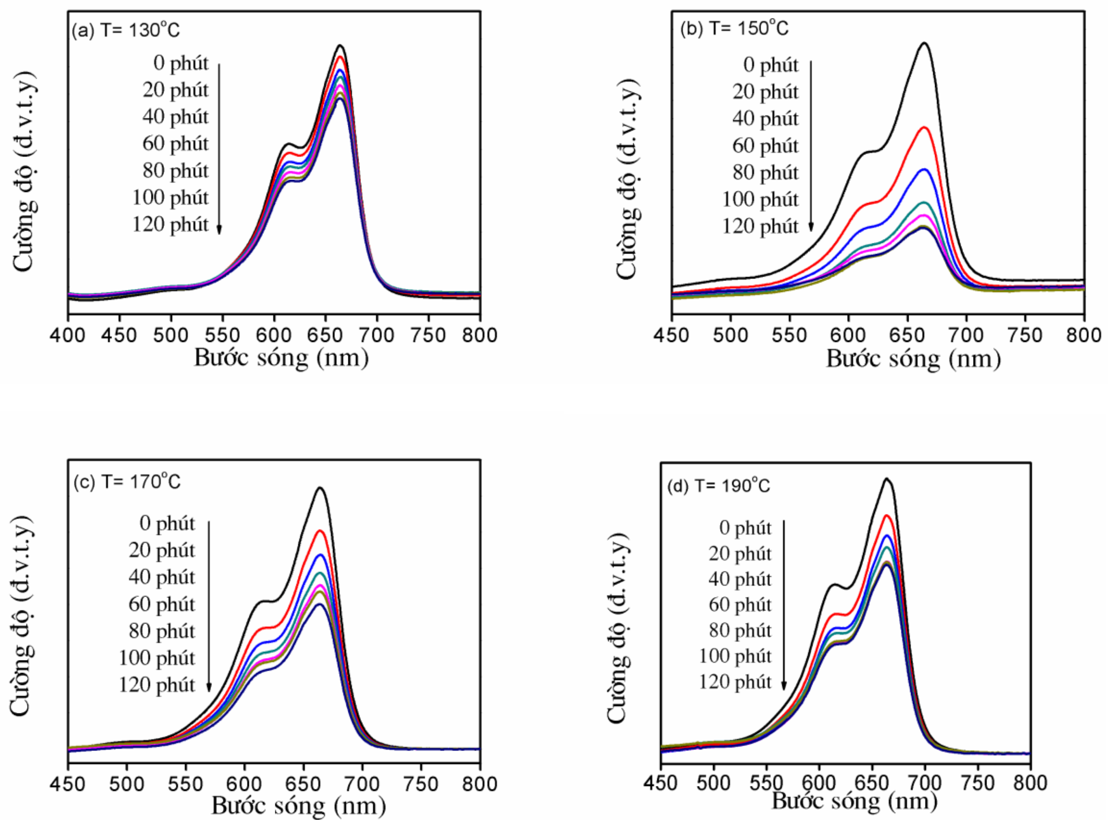
Hình 2: Ảnh FE-SEM của các mẫu hạt nano SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.



Hình 3: Phổ hấp thụ UV-vis của các hạt nano SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau.

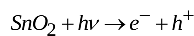
Hình 3 là phổ hấp thụ UV-Vis của các hạt nano SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau. Kết quả cho thấy rằng phổ hấp thụ của các hạt nano SnO_2 là tương tự nhau. Phổ hấp thụ gồm một đỉnh hấp thụ ở 305 nm tương ứng với hấp thụ vùng vùng của hạt nano SnO_2 trong vùng từ 275 nm đến 350 nm. Đỉnh hấp thụ khá hẹp và nhỏ chứng tỏ các nano tinh thể SnO_2 trong các mẫu tương đối đồng đều. Khi nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 130ºC đến 190ºC, cường độ hấp thụ của nano tinh thể SnO_2 tăng lên. Điều này chứng tỏ là nano tinh thể SnO_2 với nhiệt độ thủy nhiệt ở 190 ^{o}C có độ hấp thụ tốt nhất.

Trên hình 4 là phổ hấp thụ đặc trưng của dung dịch MB sau phản ứng quang hóa trong các khoảng thời gian khác nhau với chất xúc tác là các hạt tinh thể nano SnO_2 thủy nhiệt tại từ 130 đến 190 ^{o}C. Từ hình 4 có thể nhận thấy, cường độ của dải hấp thụ chính giảm dần theo thời gian phản ứng quang xúc tác. Điều đó chứng tỏ nồng độ dung dịch MB giảm dần theo thời gian chiếu sáng.

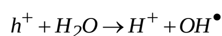


Hình 4: Phổ hấp thụ của dung dịch MB sau phản ứng quang hóa trong các khoảng thời gian khác nhau với chất xúc tác là các tinh thể nano SnO_2 thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau.

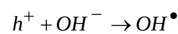
Cơ chế của quá trình quang xúc tác đã được mô tả trong một số công trình [1,5,6] theo các phản ứng sau:



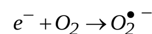
$$SnO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$$



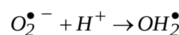
$$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^\bullet$$



$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^\bullet$$



$$e^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet -}$$



$$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow OH_2^\bullet$$



$$(OH^\bullet, O_2^{\bullet -}, OH_2^\bullet) + MB \rightarrow \text{Sản phẩm đã phai màu}$$

Chiếu ánh sáng UV vào dung dịch MB có pha các hạt tinh thể nano SnO_2 thì điện tử sẽ hấp thụ năng lượng chuyển lên vùng dẫn (e^-), tạo ra lỗ trống trong vùng hóa trị (h^+). Do hiệu ứng xuyên hầm các điện tử và lỗ trống có thể chuyển đến bề mặt của hạt SnO_2, phản ứng và tạo ra một số gốc như $OH^\bullet, O_2^{\bullet -}$ và $OH_2^\bullet$ hấp phụ trên bề mặt hạt tinh thể nano SnO_2. Những gốc vừa được hình thành là những tác nhân oxy hóa rất mạnh. Chúng có thể oxy hóa MB thành khoáng hóa.

Khả năng quang xúc tác của các hạt nano phụ thuộc vào chất lượng tinh thể và diện tích bề mặt trên thể tích hạt. Hiện tượng tốc độ phai màu nhỏ nhất với các mẫu thủy nhiệt tại nhiệt độ 130 ^oC có thể do vật liệu còn nhiều sai hỏng làm giảm tốc độ tạo e^- và h^+ dẫn tới tốc độ phai màu giảm. Nhiệt độ ủ tăng, khả năng kết tinh của vật liệu tăng, sai hỏng giảm, tốc độ phai màu tăng lên. Tuy nhiên nhiệt độ thủy nhiệt tăng làm cho các hạt nano tinh thể SnO_2 kết đám với nhau làm giảm diện tích bề mặt dẫn tới khả năng hấp phụ của các gốc tự do $OH^\bullet, O_2^{\bullet -}$ và $OH_2^\bullet$ trên tinh thể nano SnO_2 giảm. Đây là lý do tốc độ phai màu giảm khi nhiệt độ tăng lên 150 ^oC đến 190 ^oC.

KẾT LUẬN

Các hạt nano SnO_2 đã được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt với nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi từ 130 ^oC đến 190 ^oC. Các kết quả nghiên cứu cho thấy các hạt nano SnO_2 có cấu trúc tetragonal, kích thước tinh thể trung bình

của nano tinh thể SnO_2 dưới 5 nm. Các hạt SnO_2 thủy nhiệt tại 150 ^oC có tốc độ phai màu là cực đại. Hiện tượng này chứng tỏ khả năng quang xúc tác của các hạt nano phụ thuộc vào chất lượng tinh thể và diện tích bề mặt trên thể tích hạt.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2018.25.

Tài liệu tham khảo

[1] S. Ateş, E. Baran, B. Yazıcı, Materials Chemistry and Physics 214, 17–27 (2018).

[2] V. Paramarta, A. Taufik, L. Munisa, R. Saleh, AIP Conference Proceedings 1788, 030125 (2017).

[3] D. Toloman, O. Pana, M. Stefan, A. Popa, C. Leostean, S. Macavei, D. Silipas, I. Perhaita, M.D. Lazar, L. Barbu-Tudoran, Journal of Colloid and Interface Science 542, 296–307 (2019).

[4] S.K. Tammina, B.K. Mandal, N.K. Kadiyala, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 10, 339–350 (2018).

[5] S. Balgude, Y. Sethi, B. Kale, D. Amalnerkar, P. Adhyapak, Materials Chemistry and Physics 221, 493–500 (2019).

[6] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, T.B. Devi, J. Nath, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 325, 116–124 (2016).

[7] Y. Li, Q. Yang, Z. Wang, G. Wang, B. Zhang, Q. Zhang, D. Yang, Inorganic Chemistry Frontiers 5, 3005–3014 (2018).

[8] T.T. Bhosale, H.M. Shinde, N.L. Gavade, S.B. Babar, V. V. Gawade, S.R. Sabale, R.J. Kamble, B.S. Shirke, K.M. Garadkar, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 29, 6826–6834 (2018).

[9] K. Prakash, P. Senthil Kumar, S. Pandiaraj, K. Saravanakumar, S. Karuthapandian, Journal of Experimental Nanoscience 11, 1138–1155 (2016).

[10] G. Elango, S.M. Roopan, Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 155, 34–38 (2016).

[11] B. Esen, T. Yumak, A. Sınağ, T. Yıldız, Photochemistry and Photobiology 87, 267–274 (2011).

CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHỐNG OXY HÓA CỦA HỢP CHẤT FLAVONOID DẠNG NANO

Lê Thị Thu Hương[*1], Phan Thị Thủy[1], Nguyễn Thị Mai Hương[1], Lê Thị Hương[1], Nguyễn Thanh Bình[1], Nguyễn Trọng Tĩnh[1], Galina Melnikova[2], Chizhik Sergey Antonovich[2]

[1]Viện Vật lý ứng dụng và Thiết bị khoa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[2]Viện trao đổi nhiệt Luikov, Viện Hàn lâm Khoa học Quốc gia Belarus – Brovki str., 15, 220072, Minsk, Belarus.

[*]Email: huonglyk3@gmail.com

Tóm tắt:

Một số hợp chất flavonoid như quercetin, taxifolin được biết tới như thảo dược tự nhiên quý giá, có khả năng chống oxy hóa mạnh, giảm mỡ máu, ổn định huyết áp, hỗ trợ tim mạch. Tuy nhiên, phần lớn các hợp chất này thường khó tan trong nước, hạn chế việc hấp thu, do vậy việc chế tạo các hợp chất ở dạng nano sẽ khắc phục được nhược điểm của chúng. Báo cáo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo dạng vi nhũ tương kích thước nano của hợp chất flavonoid tự nhiên chiết xuất từ cây Larix Sibirica. Tính chất của hệ nano được nghiên cứu bằng phép đo phổ hấp thụ UV-VIS, kích thước tiểu phân nano phân tán trong nước được đo bằng phương pháp tán xạ lazer DLS, hoạt tính chống oxy hóa (antioxidant activity) được đánh giá thông qua khả năng bắt gốc tự do 1,1-diphenyl-2-picryhydrazyl (DPPH). Kết quả thông qua phép đo DLS cho thấy các tiểu phân flavonoid dạng vi nhũ tương (self-emulsifying drug delivery systems -SEDDS) chế tạo được có kích thước cỡ 10 nm, khả năng phân tán trong nước được cải thiện đáng kể khi hòa tan hợp chất sau khi chế tạo vào nước. Kết quả nghiên cứu mở ra triển vọng ứng dụng hấp dẫn của hợp chất này.

Từ khóa: Flavonoid, antioxidant, DPPH.

GIỚI THIỆU

Larix Sibirica (Larix larch) là một loài thuộc chi Larix, giống cây lá kim, có chiều cao trung bình từ 40-50 m, là một cây chịu sương giá có nguồn gốc từ phía tây nước Nga. Larix Sibirica có giá trị trong công nghiệp và mỹ nghệ bởi chất lượng gỗ của chúng [1]. Hiện nay, loài cây này còn gây sự chú ý bởi quá trình tách chiết, phân lập tạo ra dược chất thuộc nhóm flavonoid, là một trong những hợp chất được đặc biệt quan tâm bởi các kết quả nghiên cứu cho thấy chúng có tác dụng to lớn đối với sức khỏe con người, nổi bật là khả năng chống oxy hóa, điều hòa quá trình chuyển hóa, chống lão hóa, làm bền thành mạch máu, làm giảm lượng cholesterol trong máu… Hiện nay, các chứng minh khoa học cho thấy sự gia tăng gốc tự do trong tế bào gây nên các vấn đề bệnh tật như: xơ vữa động mạch, tiểu đường, ung thư…

Trong nghiên cứu phát triển thuốc, khó khăn lớn nhất là các dược chất thường hòa tan kém trong nước, làm hạn chế hấp phụ, sinh khả dụng thấp. Để đảm bảo tối đa hiệu quả thì phải nâng cao độ tan của dược chất. Các kỹ thuật được sử dụng như phân tán rắn, đồng kết tủa, đồng bay hơi, kết hợp polymer, hấp phụ bề mặt, tạo phức… để làm tăng độ tan của dược chất [2,3,4].

Dựa trên kinh nghiệm nano hóa curcumin [5], chúng tôi tiến hành chế tạo flavonoid dạng bột có nguồn gốc tự nhiên, chiết xuất từ cây Larix Sibirica sang dạng nano. Với mục đích làm gia tăng khả năng phân tán các tiểu phân flavonoid trong nước ở mức nano mét nâng cao sinh khả dụng của chúng, trong nghiên cứu này chúng tôi tiếp tục sử dụng một số polymer thân nước, chất hoạt động bề mặt, hệ dung môi thích hợp để tiến hành phân tán các tiểu phân flavonoid ở kích thước nano, tiếp đến quá trình vi bọc để bảo vệ cấu trúc nano khỏi bị phá vỡ khi phân tán vào dung môi nước. Hệ nano flavonoid có khả năng tồn tại dưới dạng gel bền vững. Từ các kết quả đo phổ UV-VIS, kích thước tiểu phân nano, khả năng chống oxy hóa thông qua khả năng bắt gốc tự do DPPH cho thấy nano flavonoid dạng gel chế tạo giữ được cấu trúc hóa học, dược tính, hứa hẹn mở ra triển vọng trong thực tiễn.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo hệ nano flavonoid:

Hóa chất: Bột Flavonoid sử dụng là hợp chất dihydroquecertin (hay taxifolin) được chiết xuất từ cây Larix Sibirica với độ sạch 95% của Viện Hàn lâm Khoa học Belarus; nước khử ion; các hóa chất Soybean Lecithin 99%, Polyethylene Glycol (PEG 400), Ethanol 99,5^0 và Polysorbate

80 nguồn gốc từ Sigma-Aldrich.

Chế tạo hệ nano flavonoid theo 3 bước như sau [5]: Bước 1: Lấy 8 g flavonoid pha trong 200 ml Ethanol đun trong cốc 500 ml, gia nhiệt 60^0C, khuấy đều trên máy khuấy từ trong 60 phút. Tiếp theo bổ sung 15 g Soybean Lecithin vào khuấy đều trong 60 phút, hỗn hợp được tiếp tục rung siêu âm trong 60 phút, ta được dung dịch A. Bước 2: Pha 85 ml Polysorbate: PEG: Nước theo tỉ lệ 2:1:1, gia nhiệt lên 60^0C khuấy đều trên máy khuấy từ trong 30 phút cho tan đều vào nhau tạo hệ đồng nhất, ta có dung dịch B. Bước 3: Cho nhỏ giọt từ từ dung dịch B vào dung dịch A, gia nhiệt từ từ lên 80^0C (tốc độ nâng nhiệt 2^0/phút), khi đạt nhiệt độ tiếp tục khuấy trong 4 giờ cho đến khi tạo thành hệ đồng nhất dạng gel.

Phương pháp phân tích:

Phổ hấp thụ của dung dịch nano flavonoid trong nước được đo đạc trên thiết bị Carry 50 UV-VIS có độ phân giải 1 nm. Mẫu đo được pha loãng trong ethanol với nồng độ phù hợp trước khi tiến hành đo phổ hấp thụ UV-VIS. Kích thước các tiểu phân nano flavonoid được đánh giá bởi phương pháp tán xạ laser (Dynamic Light Scattering – DLS) trên thiết bị Zetasizer Nano S90. Hoạt tính chống oxy hóa (antioxidant) được đánh giá thông qua khả năng bắt gốc tự do 1,1-diphenyl-2-picryhydrazyl (DPPH). Về nguyên tắc, các chất kháng oxy hóa sẽ trung hòa gốc DPPH bằng cách cho hydrogen, làm giảm độ hấp thụ bước sóng cực đại (517 nm) và màu của dung dịch phản ứng nhạt dần, chuyển từ màu tím sang màu vàng nhạt. Giá trị mật độ quang OD càng thấp chứng tỏ khả năng bắt gốc tự do DPPH càng cao [6]. Quy trình tiến hành như sau: Pha dung dịch DPPH 0,169 mM (66,5 mg/L) với dung môi EtOH 99,5%. Bổ sung 2 ml DPPH vào mỗi ống nghiệm đã chứa nano flavonoid với nồng độ khác nhau: 9, 18, 27, 36 và 45 µg/ml. Mỗi nồng độ được lặp lại 3 lần. Ủ 30 phút trong điều kiện không có ánh sáng, sau đó tiến hành đo mật độ quang tại bước sóng 517 nm. Chứng dương trong thí nghiệm là acid ascorbic nồng độ 0,19 mM (33,46 µg/ml) là nồng độ tại đó acid ascorbic bắt 50% gốc DPPH được khảo sát tại điều kiện của phòng thí nghiệm của chúng tôi. Lấy 2ml DPPH và 100µl EtOH $99,5^0$ để tạo đối chứng âm (thay đối chứng control).

Tỉ lệ phần trăm hoạt tính kháng oxy hóa xác định theo công thức sau:

Tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự do DPPH=$[(OD_c-OD_m)/OD_c] \times 100$

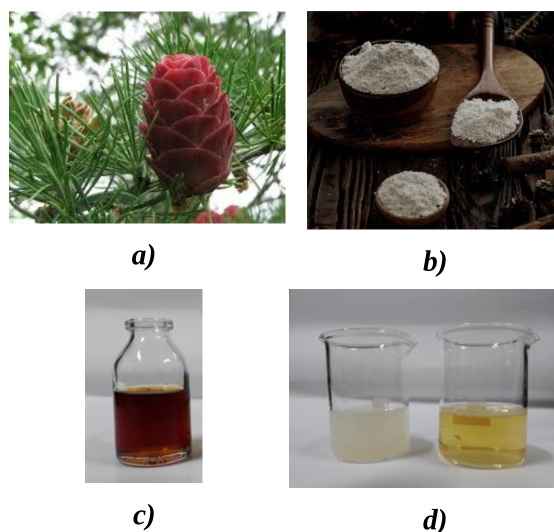
Trong đó: OD_m là giá trị mật độ quang OD của mẫu đo; OD_c là giá trị mật độ quang OD của mẫu đối chứng âm (control).

Thống kê phân tích số liệu: Giá trị % bắt gốc tự do DPPH, độ lệch chuẩn và giá trị IC_{50} của thực nghiệm được phân tích thống kê bằng phân tích ANOVA và đồ thị được vẽ trong phần mềm Excel [10]. Từ tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự do DPPH, chúng tôi xây dựng phương trình tương quan tuyến tính có dạng $Y_0=b_0+b1*X$; trong đó Y là tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự do DPPH; X là nồng độ của dung dịch mẫu đo. Chúng tôi xác định giá trị IC_{50} (là nồng độ tại đó bắt 50% gốc tự do DPPH) để làm cơ sở so sánh khả năng oxy hóa của mẫu. Mẫu có giá trị IC_{50} càng thấp thì hoạt tính kháng oxy hóa càng cao.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Khảo sát phổ UV_VIS của hệ nano flavonoid

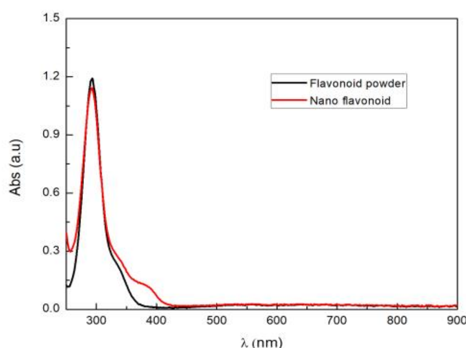
Trong hình 1a, 1b là ảnh của cây Larix Siberica và dihydroquecertin được dùng làm nguyên liệu. Bột dihydroquecertin chúng tôi dùng có màu trắng hoặc trắng ngà, vị đắng, mịn, khả năng hòa tan trong nước khá kém.



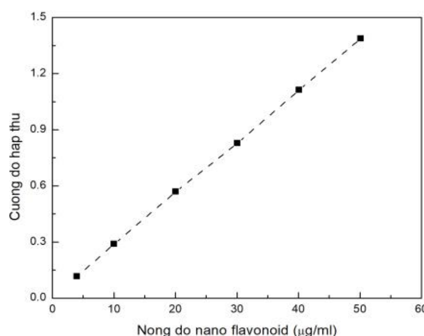
Hình 1: Cây Larix Sibirica (1a), flavonoid dạng bột (1b), flavonoid dạng nano (1c) và khả năng phân tán trong nước của mẫu flavonoid dạng bột và dạng gel nano (1d).

Mẫu nano flavonoid của chúng tôi sau quá trình nano hóa có dạng vi nhũ tương, gel lỏng hơi sánh, màu vàng hổ phách (Hình 1c). Khi pha loãng mẫu trong nước cho dung dịch nano flavonoid màu vàng chanh, trong suốt, khả năng

phân tán trong nước của nano flavonoid được tăng lên đáng kể so với dạng flavonoid dạng bột (Hình 1d).



Hình 2: Phổ hấp thụ của mẫu Flavonoid dạng bột và Nano flavonoid.



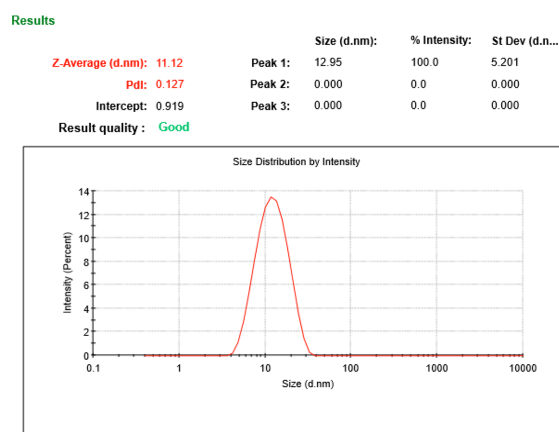
Hình 3: Sự phụ thuộc cường độ hấp thụ tại 289nm theo nồng độ dung dịch nano flavonoid.

Mẫu flavonoid dạng bột và gel nano flavonoid được pha loãng bằng dung môi cồn ethanol trước khi đo phổ hấp thụ UV-VIS. Sự phụ thuôc của cường độ hấp thụ các mẫu trong hình 2 đều thu được đỉnh hấp thụ tại 289 nm, là đỉnh đặc trưng cho hợp chất dihydroquecertin (taxifolin) [8, 9]. Hệ vi nhũ tương nano flavonoid khi hòa tan vào cồn, cấu trúc tiểu phân kích thước nano bị phá vỡ trở về cấu trúc phân tử, do vậy phổ hấp thụ UV-VIS là như nhau. Từ kết quả đo cho thấy các phân tử flavonoid sau khi được nano hóa thì đặc tính hóa học của hợp chất được giữ, không có sự xuất hiện các đỉnh lạ hay không có ảnh hưởng của dung môi, tá dược trong quy trình thực nghiệm.

Chúng tôi cũng xây dựng được đường phụ thuộc của cường độ đỉnh hấp thụ của hợp chất flavonoid theo nồng độ, từ đó có thể tính toán được nồng độ dược chất sau khi làm (như hình 3).

Kết quả đo kích thước tiểu phân nano flavonoid

Đặc trưng kích thước là một đặc trưng căn bản để đánh giá việc tạo hệ vi nhũ tương (pháp self-emulsifying drug delivery systems- SEDDS) có thành công hay không. Có rất nhiều kỹ thuật khác nhau được sử dụng để xác định, tuy nhiên phương pháp được dùng phổ biến, được hầu hết các nhóm nghiên cứu sử dụng là phương pháp tán xạ laser – DLS [10, 11]. Do vậy, bằng việc đo đạc thông qua hệ Zetasize Malvern S90, chúng tôi đã tạo thành công hệ vi nhũ tương flavonoid với các tiểu phân nano phân tán trong nước có kích thước nano. Kết quả đo phù hợp với việc quan sát độ trong suốt của dung dịch khi pha trong nước (Hình 1d). Kích thước các tiểu phân nano flavonoid đo được là 12.95 nm (Hình 4) nhỏ hơn nhiều so với kích thước bột dihydroquecertin (taxifolin) có độ tinh khiết cao 95%. Tuy nhiên, khi hòa tan nano flavonoid bằng dung môi cồn, chúng tôi không thể đo được kích thước bằng phương pháp DLS nữa, do cấu trúc vi nhũ tương bị phá vỡ tạo thành dạng phân tử của hợp chất, điều này có thể thấy khi pha dihydroquecertin dạng bột vào dung môi cồn.



Hình 4: Kích thước tiểu phân nano flavonoid phân tán trong nước theo DLS.

Khả năng chống oxy hóa của nano flavonoid

Đánh giá hoạt tính chống oxy hóa thông qua khả năng bắt gốc tự do DPPH là phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, được các nhóm nghiên cứu sử dụng phổ biến. DPPH là tinh thể màu tím sẫm, tan tốt trong cồn nhưng khó tan trong nước, bao gồm các phân tử gốc tự do, dễ nhận một điện tử hoặc gốc hydro từ chất khác. Chất này có dải hấp thụ với đỉnh cực đại tại bước sóng 517 nm và đỉnh này giảm dần hoặc biến mất khi có mặt của chất có khả năng chống oxy hóa, bắt

gốc tự do. Khi trong dung dịch DPPH tồn tại chất có khả năng bắt gốc tự do thì gốc DPPH tự do sẽ nhận điện tử và chuyển thành gốc DPPH-H, gốc này làm cho dung dịch từ màu tím sẫm chuyển dần sang màu vàng [4].

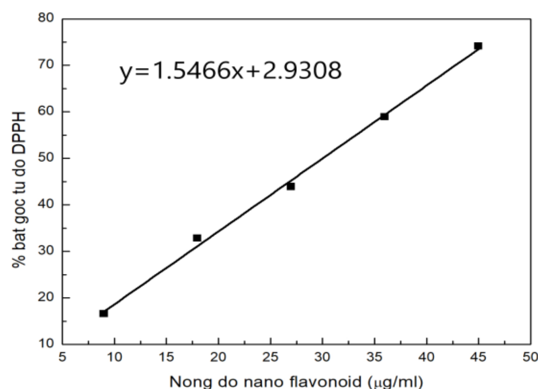
Các mẫu sau khi ủ trong thời gian 30 phút để tối, tiến hành đo phổ hấp thụ UV-VIS tại bước sóng 517 nm, xác định giá trị mật độ quang (OD) của mẫu đo (OD_m) và mẫu đối chứng âm (control) (OD_C). Từ đó suy ra tỉ lệ % bắt gốc tự do DPPH xác định theo công thức sau:

Tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự đo DPPH=[(OD_c-OD_m)/OD_c] x 100

Kết quả tính toán tỉ lệ % bắt gốc tự do DPPH được minh hoạ trong bảng 1. Phương trình hồi quy tuyến tính thể hiện mối tương quan giữa tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự do DPPH và nồng độ của chất thử (cụ thể nano flavonoid) được thể hiện trong hình 5.

Bảng 1. Tỉ lệ % hoạt tính bắt gốc tự do DPPH của nano flavonoid.

Nồng độ (µg/ml)	% bắt gốc tự do DPPH
9	16.58
18	32.85
27	43.91
36	58.93
45	74.13
Acid ascorbic (33.46µg/ml)	51.69



Hình 5: Sự phụ thuộc giữa tỉ lệ % bắt gốc tự do DPPH theo nồng độ dung dịch nano flavonoid.

Như vậy, theo sự tăng dần của nồng độ thì tỉ lệ % bắt gốc tự do DPPH của mẫu nano flavonoid tăng lên. Điều đó chứng tỏ, khả năng kháng oxy hóa của mẫu tăng tỉ lệ thuận theo chiều nồng độ.

Phương trình hồi quy tuyến tính thể hiện mối tương quan giữa tỉ lệ % bắt gốc tự do DPPH và nồng độ mẫu nano flavonoid, có dạng y= 1,5466x + 2,9308, R^2 = 0,9972. Từ phương trình hồi quy trên, giá trị IC_{50} của nano flavonoid là 0,1 mM (30,425 µg/ml), cao hơn so với của acid ascorbic là 0,19 mM (33.46µg/ml).

KẾT LUẬN

Sản phẩm nano flavonoid dạng vi nhũ tương (thể gel lỏng, sánh, màu hổ phách) với kích thước các tiểu phân nano là 12.95nm được xác định thông qua phép đo DLS, có khả năng phân tán tốt trong nước, giữ được đặc trưng hóa học của hợp chất. Khả năng chống oxy hóa thông qua việc đánh giá khả năng phản ứng, bắt gốc tự do DPPH cho thấy hiệu quả của mẫu sản phẩm tốt hơn so với acid ascorbic. Điều này hứa hẹn cho nhiều nghiên cứu khoa học sắp tới trong việc cải thiện sức khỏe, thúc đẩy những khai thác dược chất tự nhiên trong công nghệ nano sinh học.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài Hợp tác quốc tế cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, mã số: QTBY01.06/18-19.

Tài liệu tham khảo

1. E. Topaloglu, N. Ay, Research Gate, 1361-1366 (2010)
2. Lê Quan Nghiệm, Sinh dược học và các hệ thống trị liệu mới, NXB Y học, Hồ Chí Minh (2007).
3. V. R. Vemula, V. Lagishetty, S. Lingala, Int. J. Pharma. Sci. Rev. Res. 5 (1), 41-51 (2010).
4. Fevzi Topal, Meryem Nar et. al., J. Enzyme Inhib Medi Chem, 31 (4), pp.674-683 (2016).
5. Phan Thị Thủy, Nguyễn Thị Mai Hương, Lê Thị Thu Hương, Nguyễn Trọng Tĩnh, Nguyễn Thanh Bình, Hội nghị Vật lý chất rắn và khoa học vật liệu toàn quốc, Huế, 125 (2017).
6. W. Brand- Williams, M. E. Cuvelier,. Berset, C., LWT, Vol. 28, 25-30 (1995).
7. Huỳnh Kim Liên, Thống kê hóa học và tin học trong hóa học, Trường Đại học Cần Thơ (2006).
8. F. Topal, M. Nar et al. J. Enzyme Inhib Medi Chem, 31 (4), 674-683 (2016).
9. A. E. Weidmann, Eur. J. Pharmacol, 684, 19-26 (2012).
10. Z. Ujhelyi, M. Vecseryes, P. Fher, Drug discovery Today: Technologies, 27, 81-86 (2018).
11. M. Shukla, S. Jaiswal, Drug Development and Industrial Pharmacy, 42, 1520-1570 (2016).

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT KHÁNG NẤM CỦA VẬT LIỆU LAI OLIGOCHITOSAN/NANOSILICA

Nguyễn Ngọc Thủy[1]*, Huỳnh Ngọc Minh Thư[1], Trần Nhật Thông[1], Hoàng Thị Đông Quỳ[1]

[1] Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa Học Tự Nhiên, Trường Đại học Quốc gia, Thành Phố Hồ Chí Minh, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP. Hồ Chí Minh.

*Email: nnthuy@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu lai được tổng hợp thành công theo tỉ lệ 1:1 (tỉ lệ khối lượng) từ các chế phẩm sinh học như oligochitosan (OCS) từ chitosan (một trong những thành phần quan trọng trong vỏ cua) và nanosilica ($nSiO_2$) từ vỏ trấu. Các đặc tính của vật liệu như khối lượng phân tử, cấu trúc hóa học, hình thái và độ kết tinh được phân tích lần lượt bằng các phương pháp GPC, FTIR, TEM, and XRD. Hoạt tính kháng nấm của vật liệu lai OCS/$nSiO_2$ so với hoạt tính của OCS và $nSiO_2$ được khảo sát bằng phương pháp khuếch tán đĩa. Kết quả cho thấy vật liệu lai có khả năng kháng nấm *Phytophthora infestans* tốt hơn hai thành phần cấu tạo nên vật liệu và nồng độ tối mà vật liệu kháng nấm hoàn toàn là 800 mg L^{-1}. Vật liệu lai OCS/$nSiO_2$ được xem là sản phẩm hóa nông thân thiện môi trường tiềm năng có khả năng thay thế các thuốc bảo vệ thực vật độc hại đang sử dụng trong nông nghiệp hiện nay

Từ khóa*:* oligochitosan, nanosilica, vật liệu lai, *Phytophthora infestans*.

GIỚI THIỆU

Silic được biết là nguyên tố dồi dào thứ hai tồn tại trên lớp vỏ trái đất sau oxi, được tìm thấy chủ yếu dưới dạng khoáng silicat, dạng nhôm silicat và cuối cùng là các dạng silic dioxit; nó đóng vai trò quan trọng như nguồn dinh dưỡng thiết yếu giúp các loài thực vật, động vật sinh trưởng và phát triển [1]. Mặc dù silic tồn tại phong phú trong đất nhưng vì tự nhiên vật liệu ở dạng kết tinh nên thực vật hay cây trồng không hấp thụ nguồn silic sẵn có trong đất. Những năm gần đây nanosilica đi từ nguồn vỏ trấu (phế phẩm nông nghiệp) được quan tâm nghiên cứu ứng dụng trong lĩnh vực nông nghiệp khi mà vật liệu có thể thúc đẩy sự nảy mầm, rút ngắn thời gian nảy mầm, nâng cao chỉ số nảy mầm của cây, sức đề kháng của cây cũng đạt hiệu quả rõ rệt [2]. Chitosan là một polyme sinh học có cấu trúc bao gồm các monome glucosamin và axetyl glucosamin nối với nhau qua liên kết β (1-4) glycosit mặc dù chitosan có một số tính chất sinh học rất đặc biệt nhưng do tính hòa tan hạn chế, dễ dàng kết tủa ở môi trường pH > 6 nên dẫn đến sự hạn chế trong một số ứng dụng trong khi đó oligochitosan có khả năng hòa tan tốt trong khoảng pH rộng và có tính chống oxi hóa, kháng khuẩn… nổi trội hơn so với chitosan thông thường [3-6]. Nanosilica và chitosan được xem là những vật liệu thân thiện môi trường khi đi từ các nguồn phế phẩm nông nghiệp và thủy sản. Sự phát triển vật liệu lai oligochitosan/nanosilica có thể sẽ mở ra khả năng kết hợp tất cả những tính chất nổi trội của silica và những tính riêng biệt của oligochitosan trong một vật liệu mới có khả năng ứng dụng cao trong việc điều trị bệnh trên cây trồng. Đồng thời, vật liệu này có thể trở thành chất hóa nông xanh thay thế các sản phẩm hóa chất độc hại đang sử dụng trên thị trường hiện nay.

THỰC NGHIỆM

1. Nguyên liệu

Chitosan (Mw = 110, 35 kDa; Độ deacetyl (DD%) = 90,4% , trung tâm VINAGAMMA) và H_2O_2 30%, d = 1,11 g/ml (Merch KGA 64271 Darmstardt, Đức). Vỏ trấu lấy ở tỉnh miền Tây, Việt Nam. Các hóa chất khác như axit lactic, cồn tuyệt đối, NH_4OH 25%, NaOH, HCl. Nước cất được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm. Chủng nấm Phytophthora infestans (P. infestans) được cung cấp từ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

2. Tổng hợp oligochitosan

Chitosan (CS) sau khi ngâm trong dung dịch H_2O_2 nồng độ 1% trong 24 giờ được lọc và hòa tan trong axit lactic để tạo thành dung dịch chitosan nồng độ 4% (w v^{-1}). Sau đó, oligochitosan (OCS) có khối lượng phân tử Mw= 5 kDa được tổng hợp từ quá trình chiếu xạ dung dịch chitosan trong lò chiếu xạ gamma SVST Co-60/B với liều xạ 12 kGy.

3. Tổng hợp nanosilica từ vỏ trấu

Vỏ trấu được rửa nhiều lần với nước để loại bỏ cát bụi và được sấy khô trong tủ sấy tại 60 ^oC. Sau đó vỏ trấu sẽ được xử lý với HCl nồng độ 1 % theo tỉ lệ 1 g vỏ trấu : 10 ml axit ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ. Mẫu vỏ trấu xử lý acid sẽ được rửa sạch với nước nhiều lần và sấy khô trước khi nung trong lò nung 700 ^oC trong 2 giờ để tạo thành nanosilica ($nSiO_2$).

4. Tổng hợp vật liệu lai oligochitosan/nanosilica

1 g $nSiO_2$ được hòa tan trong cốc thủy tinh chứa 6,65 ml NaOH nồng độ 1 M, khuấy đều trong 30 phút. Sau đó 25 ml dung dịch OCS nồng độ 4% (w v^{-1}) được nhỏ từ từ vào hỗn hợp trên và thêm nước và điều chỉnh pH bằng HCl 1M để thu được 100 ml oligochitosan/nanosilica (OCS/$nSiO_2$) với pH ~ 7. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 4 giờ tại nhiệt độ phòng và để yên qua đêm trong hủ thủy tinh.

5. Phương pháp phân tích tính chất

Khối lượng phân tử trung bình của chitosan và oligochitosan được đo trên máy LC-20AB Shimadzu, Nhật Bản (tại trung tâm VINAGAMMA), sử dụng detector RI-10A, hãng Agilent và cột Ultrahydrogel 250 của hãng Waters. Nhiệt độ cột là 40^{o}C, pha động là dung môi 0,25M CH_3COOH/ 0,25M CH_3COONa với tốc độ dòng là 1ml/phút.

Các tương tác hóa học của các mẫu CS, OCS, $nSiO_2$ và vật liệu lai OCS/$nSiO_2$ được phân tích bằng phổ hồng ngoại (IR) với kỹ thuật ép viên KBr trên máy FT-IR 8400S, Shimadzu, Nhật Bản (Tại trung tâm VINAGAMMA).

Trong đó độ deacetyl của các mẫu chitosan được tính theo công thức sau [7]:

$$DD\% = 100 – ([\ A_{1320}/A_{1420} – 0,3822]/0,03133) \quad (1)$$

Với A_{1320} và A_{1420} là độ hấp thu tương ứng tại các đỉnh 1320 và 1420 cm^{-1}.

Mức độ tinh thể của nanosilica sau khi tổng hợp bằng phương pháp nhiễu xạ tia X được đo trên máy D8 Advance A25, Brucker (Germany). Ống phát tia X bằng Cu với bước sóng Kα tại điện áp 40kV và 40mA, tốc độ quét 2,5^o/giây, góc quét 2θ thay đổi từ 5^o đến 80^o

Hình thái và kích thước hạt của $nSiO_2$ và OCS/$nSiO_2$ được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) (JEM1400, JEOL, Nhật Bản).

6. Khảo sát hoạt tính sinh học

Để khảo sát hoạt tính kháng nấm của các chế phẩm sinh học (OCS, $nSiO_2$, OCS/$nSiO_2$), phương pháp khuếch tán đĩa được áp dụng . Các tế bào nấm được trãi trên đĩa thạch đã được chuẩn bị trước. Sau đó, các đĩa giấy (đường kính 6 mm) đã tẩm các chế phẩm sinh học với nồng độ khác nhau (800, 1000, 1200, 1400, 1600, 1800 mg/L) được đặt trên đĩa thạch đã trải nấm. Các đĩa thạch này được ủ trong hai ngày và khảo sát đường kính vòng kháng nấm. Các số liệu được phân tích phương sai hai chiều ANOVA với $p < 0,05$.

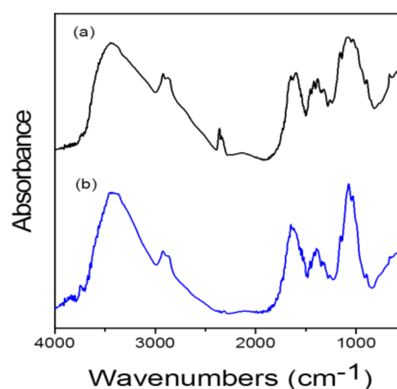
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Tính chất của oligochitosan

Bảng 1: Khối lượng phân tử trung bình khối (Mw), khối lượng trung bình số (Mn), chỉ số đa phân tán (PI) của chitosan ban đầu và oligochitosan sau khi tổng hợp.

	Mw (kDa)	**Mn** (kDa)	**PI**
CS	110,35	57,48	1,91
OCS	5,17	2,62	1,98

Kết quả phân tích GPC ở Bảng 1 đã cho thấy tổng hợp thành công OCS thu được có Mw = 5,17 kDa , PI= 1,98 từ chitosan ban đầu có Mw = 110, 35 kDa và PI = 1,91.



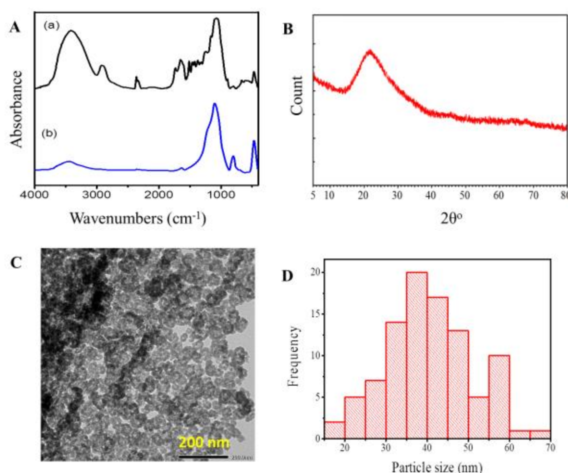
Hình 1: Kết quả phổ FTIR của chitosan (a), oligochitosan (b).

FT-IR của OCS ở Hình 1 cho thấy những mũi đặc trưng của chitosan. Mũi phổ nằm trong vùng 3200-3500 cm^{-1} là dao động kéo dãn của liên kết OH và liên kết N-H của nhóm NH_2. Mũi tại

khoảng 2878 cm^{-1}, 1649 và 1597 cm^{-1} là các mũi đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết C-H, C=O của nhóm -CONH- (amid I) và dao động uốn của –NH trong –CONH- (amid II). Tại 1420 và 1320 cm^{-1} là các mũi tương ứng cho dao động biến dạng của liên kết C-H và C-N trong CH_3CONH- (amid III), hai mũi này là được sử dụng để tính toán và khảo sát sự thay đổi độ deacetyl (%DD) của CS theo công thức đã được đề cập. Các mũi ở 1080, 1029, 1157 và 895 cm^{-1} lần lượt là dao động kéo dãn của C-O, C-O-C trong vòng glucocide và các dao động của liên kết β(1-4) glycosit .

2. Tính chất của nanosilica

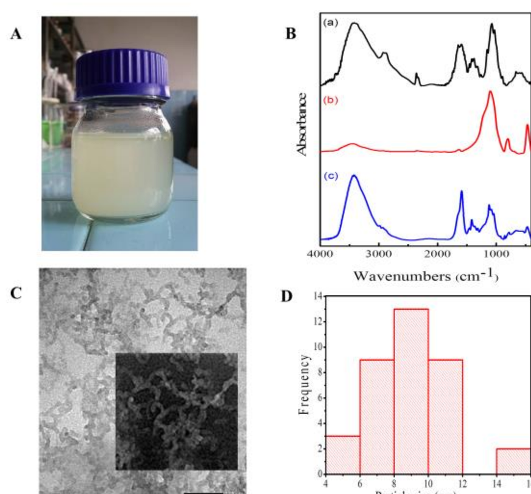
Silica thu được từ quá trình nung mẫu trấu đã xử lý axit tại 700 ^oC trong 2 giờ được đem đi phân tích FTIR, XRD, và TEM.



Hình 2: A: Phổ FTIR của vỏ trấu ban đầu (a) và $nSiO_2$ (b); B: Giản đồ XRD của $nSiO_2$; C : Ảnh TEM của $nSiO_2$ và D: Đồ thị phân bố kích thước hạt của $nSiO_2$.

Kết quả phân tích ở Hình 2A cho thấy, so với kết quả FTIR của mẫu vỏ trấu ban đầu, mẫu silica thu được chỉ còn các đỉnh đặc trưng tại 1101 cm^{-1}(dao động kéo dãn bất đối xứng của O–Si–O), 802 cm^{-1} (dao động kéo dãn của O–Si–O), và 438 cm^{-1}(dao động uốn của O–Si–O). Đỉnh ở 1200–1250 cm^{-1} là dao động bất đối xứng của các đơn vị SiO_4; đỉnh rộng tại 3449 cm^{-1} là dao động kéo dãn của nhóm OH trong khi một mũi nhỏ thấp tại 1637 cm^{-1} được cho là dao động uốn của các phân tử nước được hấp thu trên bề mặt của các hạt silica [8, 9]. Kết quả XRD và TEM cho thấy silica thu được có cấu trúc vô định hình và kích thước hạt phân bố khoảng 30-50 nm.

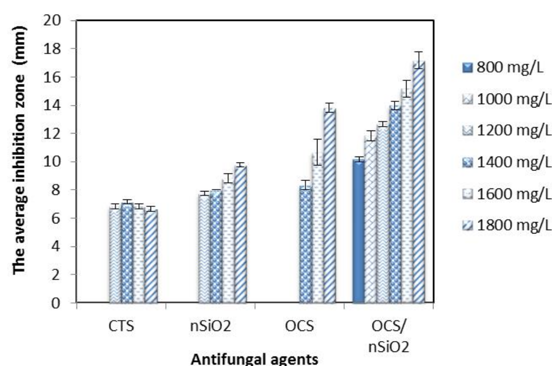
3. Tính chất của vật liệu lai



Hình 3: A: Ảnh chụp vật liệu lai OCS/$nSiO_2$, B: Kết quả FTIR của (a) OCS, (b) $nSiO_2$ và OCS/$nSiO_2$, C: Ảnh TEM của OCS/$nSiO_2$ và D: Đồ thị phân bố kích thước hạ của OCS/$nSiO_2$.

So với kết quả FTIR (Hình 3B) của OCS và $nSiO_2$, kết quả FTIR của OCS/$nSiO_2$ vẫn cho thấy những đỉnh đặc trưng của OCS và $nSiO_2$. Tuy nhiên, các đỉnh đặc trưng này bị dịch chuyển sang số sóng cao hơn so với OCS ban đầu, điều đó cho thấy có sự tương tác giữa OCS và $nSiO_2$. Ngoài ra, có sự xuất hiện các mũi tại 1083 và 781 cm^{-1} (dao động của Si-O-C). Mũi mới ở 927 cm^{-1} được cho là do sự tương tác hydrogen hình thành giữa các nhóm silanol của silica và nhóm amin, hydroxy của oligochitosan [10]. Vật liệu lai OCS/$nSiO_2$ có dạng hình cầu nhỏ với kích thước 6-12 nm (Hình 3C, 3D).

4. Khả năng kháng nấm của các chế phẩm



Hình 4:Đồ thị biểu diễn đường kính vòng kháng nấm của CTS, $nSiO_2$, OCS và OCS/$nSiO_2$.

Kết quả kháng nấm ở Hình 4 cho thấy các chế phẩm sinh học đều có khả năng kháng nấm P. infestans. Cụ thể, chitosan ban đầu bắt đầu xuất

hiện khả năng kháng nấm tại nồng độ 1200 mg/L với đường kính vòng kháng nấm là 6,83 ± 0,17 mm. Tuy nhiên khi tăng nồng độ CS lên đến 1800 mg/L thì hiệu quả kháng nấm vẫn không tăng. Ngược lại CS, OCS cho thấy khả năng kháng nấm tăng khi tăng nồng độ từ 1400 đến 1800 mg/L với đường kính tăng từ 8,33 ± 0,33 đến 13,83 ± 0,33 mm. Tương tự kết quả $nSiO_2$, đường kính vòng kháng nấm tăng từ khi tăng nồng độ từ 1200-1800 mg/L. Điểm nổi bật ở đây là vật liệu lai $OCS/nSiO_2$ có hoạt tính kháng nấm tốt hơn từng thành phần tạo thành vật liệu. Nồng độ tối thiểu để kháng lại nấm P. infestans (MIC) của $OCS/nSiO_2$ là 800 mg/L, thấp hơn MIC của $nSiO_2$ và OCS lần lượt là 1,5 lần và 1,75 lần. Đường kính kháng nấm của vật liệu tăng dần từ 10,17 ± 0,17 đến 14,83 ± 0,44 mm.

KẾT LUẬN

Hỗn hợp vật liệu lai $COS/nSiO_2$ với tỉ lệ khối lượng của OCS và $nSiO_2$ là 1 : 1 và pH của hỗn hợp là 7 đã tạo ra một hệ gel bền vững trong suốt quá trình lưu trữ. Dựa trên những vật liệu phế phẩm giá thành thấp và dồi dào, nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai giữa oligochitosan và nano silica để tạo ra một vật liệu mới có giá trị, mang tính chất cộng hợp của hai thành phần riêng lẻ và có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt điều trị bệnh trong nông nghiệp khi vật liệu có khả năng kháng nấm hiệu quả. Nồng độ tối thiểu để vật liệu kháng nấm là 800 mg/L, thấp hơn MIC của $nSiO_2$ và OCS lần lượt là 1,5 lần và 1,75 lần nhưng kháng nấm hiệu quả hơn.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của ĐHQG-C,TPHCM.

Tài liệu tham khảo

1. J. F. Ma, Soil Science and Plant Nutrition, 50, 1, 11-18 (2004).

2. M. H. Siddiqui, M. H. Al-Whaibi, Saudi Journal of Biological Sciences, 21, 13–17 (2014).

3. B Kang, Y.D. Dai, H.Q. Zhang, D. Chen, Polymer Degradation and Stability, 92, 359–362 (2007).

4. H. Tomida, T. Fujii, N. Furutani, A. Michihara, T. Yasufuku, K. Akasaki, T. Maruyama, M. Otagiri, J.M. Gebicki, M. Anraku, Carbohydrate Research, 344, 1690-1696 (2009).

5. C. Qin, Y. Du, L. Xiao, Z. Li, X. Gao, International Journal of Biological Macromolecule, 31, 111-117 (2002).

6. A.T.R. Pedroso, M.A.R. Arrebato, R.M. Cardenas, S. Bautista-Baños, Pesticide Biochemistry and Physiology, 89, 206-215 (2007).

7. J. Brugnerotto, J. Lizardi-Mendoza, F.M. Goycoolea, W. ArguEelles-Monal, J. Desbrie-Áres, M. Rinaudo, Polymer, 42, 8, 3569-3580 (2001).

8. W. Wang, J.C Martin, N. Zhang, C. Ma, A. Han, L. Sun, Journal of Nanoparticle Research, 13, 6981–6990 (2011).

9. J.R. Martinez, F. Ruiz, Y. Vorobiev, Y.V. Vorobiev, F. Pérez-Robles, J. Gonzále-Hernánde, The Journal of Chemical Physics, 109, 7511–7514 (1998).

10. A. Al-Mulla, F. Al-Sagheer, Journal of Polymers and the Environment, 21, 504–511 (2013).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CÁC CẤU TRÚC MESO BẠC NHẰM ỨNG DỤNG TRONG TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Nguyễn Thị Bích Ngọc[1,2]*, Nguyễn Thị Thùy[1], Trần Hồng Nhung[1,2]*

[1] Trung tâm Điện tử học lượng tử, Viện Vật lý, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ;

*Email: thnhung12@yahoo.com , bichngocphysics53@gmail.com;

Tóm tắt:

Các tính toán lý thuyết cũng như thực nghiệm đều cho thấy các cấu trúc nano càng sắc nhọn thì các đế SERS càng có hệ số tăng cường cao. Trong bài báo này chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo các hạt nano bạc có cấu trúc meso được ghép nối từ nhiều nhánh bạc lại với nhau có kích thước lớn cỡ micromet bằng phương pháp hóa ướt. Các hạt meso bạc chế tạo có hình dạng khác nhau từ thịt viên, dạng san hô, và hình thái phân nhánh cao. Các nhánh hoặc đầu nhọn trong các cấu trúc này làm gia tăng đáng kể trường điện từ trong vùng lân cận của các đầu, và do đó tạo ra nhiều điểm nóng trên bề mặt các hạt, dẫn đến hệ số tăng cường tán xạ Raman của các đế SERS cao. Các hạt meso bạc đã được thử nghiệm ứng dụng để phát hiện Rodamin 6G ở các nồng độ thấp.

Từ khóa: hạt meso bạc, tăng cường tán xạ Raman bề mặt SERS, dị hướng, kích thước micromet.

GIỚI THIỆU

Tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) hiện nay đang là một công cụ hữu ích được sử dụng rộng rãi trong các ứng dụng an toàn vệ sinh thực phẩm, môi trường cũng như trong lĩnh vực hóa sinh. Độ nhạy của SERS phụ thuộc vào hình thái bề mặt của các cấu trúc kim loại trên đế SERS. Cho đến nay, một loạt các nghiên cứu về các cấu trúc nano kim loại 3D với bề mặt nhám, sắc nhọn để sử dụng trong SERS đã được tiến hành. Theo tính toán lý thuyết thì các cấu trúc nano càng sắc nhọn thì các đế SERS càng có hệ số tăng cường cao [1-4]. Do đó, nhiều nhóm nghiên cứu đã phát triển tạo ra các cấu trúc nano vàng, bạc dị hướng với sự phát triển nhiều nhánh, gai sắc nhọn như hình thịt viên [5], sao [6], con nhím biển [7], hình hoa [8] và một số các hạt nano có cấu trúc nhiều nhánh có dạng như lá dương xỉ hay cái lược [9]. Các nhánh hoặc đầu nhọn trong các cấu trúc nano trên hoạt động như các thanh nano chống sét, làm tăng đáng kể trường điện từ trong vùng lân cận của các đầu, và do đó tạo ra nhiều 'hot spot' trên bề mặt các hạt. Tại các vị trí đó cho hệ số tăng cường tán xạ Raman cao hơn so với các cấu trúc nano Au, Ag thông thường [55]. Gần đây, các hạt nano cấu trúc meso làm đế SERS đã thu hút được sự chú ý do khả năng tạo các cấu trúc nano trên bề mặt bằng phương pháp tổng hợp hóa học. Các hạt này được ghép nối từ nhiều nhánh lại với nhau có kích thước lớn cỡ micromet. Điểm nổi trội của nhữn hạt kim loại này là có kích thước tương ứng với vết chiếu laser trong hệ đo tán xạ Raman, do đó không chỉ có thể được sử dụng như đế SERS đơn hạt mà còn có thể tạo thành các đế SERS dạng hạt. Là đế SERS đơn hạt, các loại hạt này có thể được phân tán trong dung dịch hoặc phân phối vào các tế bào thông qua các vi mạch máu để phát hiện tín hiệu Raman của các phân tử nằm trong dung dịch hoặc các tế bào. Bên cạnh đó, các cấu trúc meso có độ đồng đều cao, chế tạo đơn giản, ít tốn kém [1- 4].

Cho đến nay, các hạt meso Ag và Au với các hình thái bề mặt nano khác nhau đã được tổng hợp và nghiên cứu như là một dạng đế SERS. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu sự ảnh hưởng của tỷ lệ giữa ion bạc và chất khử trong quá trình phản ứng lên hình thái bề mặt của các hạt meso bạc. Đồng thời, sự tặng cường tín hiệu Raman của các dạng cấu trúc bề mặt khác nhau cũng được chỉ ra.

THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng bao gồm: bạc nitrat ($AgNO_3$, Sigma-Aldrich, 99%), L-Ascorbic acid (L-AA, china, 99%), cồn (C_2H_5OH, Merk, 99%), nước khử ion, thuốc nhuộm Rh6G.

Chế tạo các hạt meso với các cấu trúc khác nhau ban đầu dung dịch $AgNO_3$ với các nồng

độ 0.5 mM, 0.7 mM, 0.9 mM, 1mM và dung dịch L-AA có nồng độ 20 mM đã được chuẩn bị. Hỗn hợp hai dung dịch trên đã được trộn lại với nhau và khuấy từ với tốc độ 300 vòng/phút trong thời gian là 20 phút ở nhiệt độ phòng. Sau khi phản ứng kết thúc, các hạt bạc meso được rửa trong cồn bằng máy ly tâm để loại bỏ các chất còn dư trong dung dịch. Hình thái của các mẫu hạt chế tạo được đã được quan sát bằng ảnh kính hiển vi điện tử quét (field emision scanning electron microscopy FE-SEM). Tính chất quang cũng được quan sát qua phổ hấp thụ SHIMADZU-UV-2600.

Để đo SERS của các mẫu hạt meso bạc chế tạo được, chất cần phân tích sử dụng ở đây là thuốc nhuộm Rh6G được pha trong nước với các nồng độ khác nhau. Các hạt bạc meso được trải trên các đế thủy tinh sau đó Rh6G với các nồng độ khác nhau được nhỏ lên trên các đế và được sấy khô. Phổ Raman của các mẫu được đo bằng hệ đo tán xạ Raman của Viện Vật lý, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

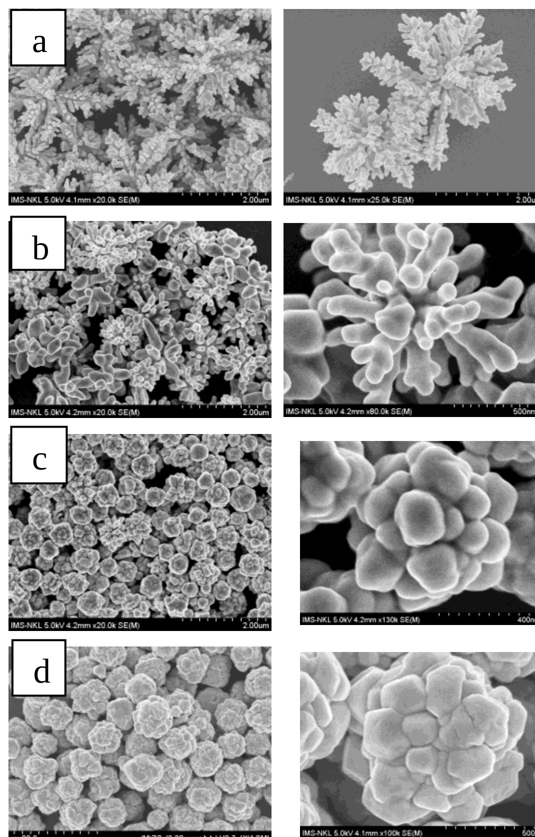
Quá trình hình thành các hạt meso bạc xảy ra theo phương trình phản ứng:



$$C_6H_8O_6 + 2Ag^+ \rightarrow C_6H_6O_6 + 2Ag + 2H^+ \quad (1)$$

Trong quá trình hình thành và phát triển các hạt meso bạc tốc độ của phản ứng hóa học sẽ tăng lên khi nồng độ chất phản ứng tăng lên. Khi thay đổi nồng độ ion Ag^+ trong quá trình khử, sẽ dẫn đến sự hình thành các hạt meso với các hình thái khác nhau. Điều này được chỉ ra trên ảnh SEM của các mẫu được chế tạo với các nồng độ muối bạc khác nhau (Hình 1).

Kết quả hình thái của các hạt meso thu được từ ảnh SEM có xuất hiện cả 3 loại hình thái điển hình là cầu thịt viên khi ở nồng độ ion bạc cao (0.9 mM, 1 mM) (hình 3c,d), dạng san hô khi ở nồng độ trung bình 0.7 mM (hình 3b) và phân nhánh cao khi ở nồng độ thấp 0.5 mM (hình 3a). Quá trình hình thành và phát triển hạt nano meso ban đầu các ion Ag^+ được khử thành các nguyên tử bạc bằng L-AA theo như phản ứng (1). Với tiến trình phản ứng, nồng độ của các nguyên tử Ag trong dung dịch tăng dần. Sự thay đổi về nồng độ của nguyên tử Ag được mô tả bằng cách sử dụng đường cong LaMer trong hình 2a. Khi nồng độ của các nguyên tử Ag vượt quá điểm siêu bão hòa của sự tạo mầm, các nguyên tử sẽ kết tụ lại để hình thành hạt nhân ("đám") ổn định ở giai đoạn thứ hai. Do đó, một số lượng lớn các hạt nano Ag được hình thành trong dung dịch. Đồng thời, nồng độ nguyên tử Ag giảm đáng kể cùng với sự gia tăng nồng độ hạt nano Ag trong dung dịch. Khi nồng độ nguyên tử Ag giảm xuống dưới điểm siêu bão hòa của sự tạo mầm, các hạt nano sẽ ngừng được tạo ra. Trong quá trình này, L-AA không chỉ đóng vai trò như chất khử, mà còn đóng vai trò như các tác nhân bao bọc, hấp phụ trên bề mặt hạt để ổn định các hạt nano. Một phân tử L-AA có bốn nhóm hydroxyl, tương tự như phân tử dopa, các phân tử L-AA sẽ thúc đẩy các hạt nano Ag kết tụ thông qua chức năng "keo" của chúng. Trong giai đoạn thứ ba, các hạt nano Ag kết tụ để tạo thành các hạt meso hình cầu thông qua sự tăng trưởng tinh thể mới và phi cổ điển, được gọi là "sự tăng trưởng qua trung gian hạt mầm". Thông qua sự tăng trưởng trung gian của hạt mầm, một cấu trúc đa tinh thể hoặc mesocrystal được hình thành tùy thuộc vào điều kiện tăng trưởng. Kích thước hạt của các hạt meso Ag có thể được mô tả như sau:



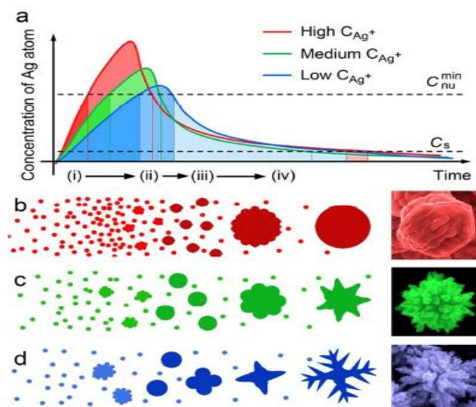
Hình 1: Ảnh SEM của các cấu trúc meso bạc với các nồng độ $AgNO_3$ khác nhau: (a) 0.5mM, (b) 0.7mM, (c) 0.9mM, (d) 1mM.

$$r = \frac{kT\rho^{2/3}}{3\pi\eta f_m}$$

Trong đó, r là bán kính của hạt meso, k là hằng số Boltzmann, ρ và f_m là mật độ và tần số ngưng tụ của các hạt mầm nano, T và η là nhiệt độ và độ nhớt của dung dịch. Trong quá trình tổng hợp này, dung dịch được khuấy từ, vì vậy T, ρ, và η đều đồng nhất trong toàn bộ dung dịch, dẫn đến phân bố kích thước các hạt meso là đồng đều. Trong giai đoạn thứ tư, các ion Ag còn lại sẽ được khử và lắng đọng trên các hạt meso gây ra sự phát triển vượt mức (overgrowth) của các hạt meso Ag. Tương tự với các phân tử dopa, các phân tử L-AA cũng sẽ thúc đẩy các đầu tip của các hạt meso bạc phát triển vượt mức, do đó dẫn đến hình thái phân cấp [1].

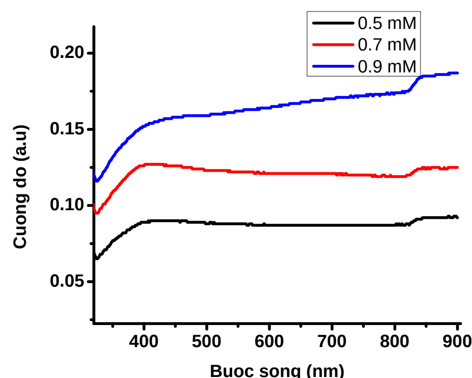
Thông thường, tốc độ phản ứng hóa học sẽ tăng lên do sự gia tăng nồng độ chất phản ứng. Khi các ion Ag^+ có nồng độ cao, tốc độ phản ứng nhanh hơn nồng độ trung bình và thấp. Nồng độ ion Ag^+ cao thì càng nhiều các nguyên tử Ag được tạo ra ở giai đoạn đầu tiên và thứ hai (hình 2b-d). Nồng độ bão hòa của nguyên tử Ag càng cao thì càng nhiều hạt và kích thước hạt càng nhỏ được tạo ra trong giai đoạn thứ hai. Các hạt nano này sẽ tụ thành hạt meso dạng cầu dưới chức năng “keo” của L-AA. Do tốc độ phản ứng nhanh ở nồng độ cao, hầu hết các ion Ag^+ sẽ được khử thành các nguyên tử Ag trong ba giai đoạn đầu tiên. Do đó, trong giai đoạn cuối, không có đủ ion Ag^+ còn lại để phát triển quá mức các hạt meso. Cuối cùng, chỉ thu được các hạt meso giống thịt viên.

Ở nồng độ ion Ag^+ trung bình và thấp, tốc độ phản ứng trở nên chậm. Nồng độ siêu bão hòa của nguyên tử Ag được hình thành trong hai giai đoạn đầu thấp hơn, tạo ra các hạt nano lớn hơn với mật độ thấp hơn (ρ) trong dung dịch. Theo phương trình bán kính hạt meso bạc ở trên, các hạt meso kích thước nhỏ hơn sẽ được hình thành trong giai đoạn thứ ba. Đồng thời, vẫn còn nhiều ion Ag^+ còn lại trong dung dịch, để hỗ trợ sự phát triển vượt mức của các đầu tip nhỏ. Do đó, các đầu nhô ra dài hơn và sắc nét hơn được hình thành ở giai đoạn thứ tư. Nhìn chung, khi nồng độ của các ion Ag^+ giảm từ cao xuống thấp, hình thái của các hạt meso sẽ biến đổi từ dạng thịt viên sang hình dạng giống như san hô, nhím, và thậm chí thành những nhánh có độ phân nhánh cao [1- 4].



Hình 2: Sơ đồ minh họa ảnh hưởng của nồng độ Ag^+ lên hình thái của hạt meso bạc Ag. (a) Ảnh hưởng của nồng độ Ag^+ lên sự biến đổi các đường cong Lamer cho sự hình thành các hạt meso Ag. (b-d) quá trình hình thành các hạt meso Ag khác nhau với nồng độ Ag^+ khác nhau [1].

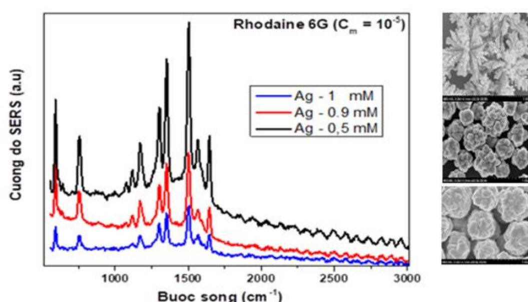
Phổ hấp thụ UV-Vis của các hạt meso bạc với các nồng độ ion bạc tương ứng với các hình thái khác nhau được chỉ ra trong hình 3. Các mode dao động bậc cao đã được quan sát thấy trên phổ hấp thụ của các hạt meso bạc ngoài cộng hưởng lưỡng cực. Sự cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) được xác định bởi kích thước và hình thái của hạt. Một đỉnh đặc trưng 420 nm của các hạt meso bạc tương ứng với cộng hưởng plasmon lưỡng cực và sau đó phổ hấp thụ kéo dài cả 1 dải từ 420-900 nm. Điều này là do các hạt meso được tạo thành từ sự ghép nối nhiều hạt nano bạc kích thước nhỏ tạo thành một hạt có kích thước lớn dẫn đến xuất hiện các dao động bậc cao hơn như là tứ cực, bát cực khiến cho dải hấp thụ trải dài cả một vùng.



Hình 3: Phổ hấp thụ của các hạt meso bạc ở các nồng độ ion Ag^+ khác nhau.

Các đặc tính SERS của các hạt meso bạc được khảo sát bằng việc đo tín hiệu Raman của Rh-6G một trong những chất thuốc nhuộm được

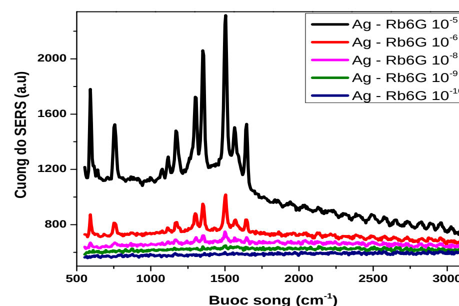
sử dụng rộng rãi hiện nay. Phổ SERS của Rh-6G được nhỏ lên trên các đế SERS được tạo từ các hạt meso trên đế thủy tinh với các hình thái khác nhau được chỉ ra trong hình 4. Ba hình thái đặc trưng của các hạt meso bạc là thịt viên, san hô và dạng phân nhánh cao theo như ảnh SEM (hình 1) đã được nhỏ cùng một nồng độ Rh-6G 10^{-5}M để so sánh tín hiệu SERS. Dựa vào phổ tán xạ Raman có thể thấy cấu trúc được tạo thành với nồng độ $AgNO_3$ là 0.5 mM tương ứng với cấu trúc phân nhánh cao cho cường độ tín hiệu Raman cao hơn so với hai dạng cấu trúc khác. Cường độ tín hiệu SERS có mối quan hệ chặt chẽ đến hình thái của các cấu trúc kim loại. Nhiều nghiên cứu thực nghiệm cũng như lý thuyết từ khi SERS ra đời cho đến nay đều khẳng định rằng các cấu trúc sắc nhọn hay các khe hẹp giữa các cấu trúc nano đều cho tín hiệu SERS mạnh. Điều này cũng không phải trường hợp ngoại lệ ở đây. Các hạt meso có cấu trúc phân nhánh cao có cấu trúc sắc nhọn, nhiều nhánh khe dài đương nhiên sẽ tạo ra nhiều "hot spots" với sự cộng hưởng trường định xứ mạnh. Dẫn đến tín hiệu SERS cao hơn so với cấu trúc thịt viên với bề mặt gồm các cấu trúc ít sắc nhọn, nhánh hay khe hẹp.



Hình 4: Phổ Raman của Rh-6G, nồng độ 10^{-5}M sử dụng các đế tạo ra từ các hạt meso bạc có cấu trúc hạt khác nhau.

Để khảo sát giới hạn phát hiện của đế SERS từ các hạt meso chế tạo được, Rh-6G với các nồng độ khác nhau đã được nhỏ đưa lên mẫu cấu trúc bạc phân nhánh cao (nồng độ $AgNO_3$ là 0.5mM). Dựa vào phổ tán xạ Raman của Rh-6G tại các nồng độ từ 10^{-5}M cho đến nồng độ 10^{-10}M (hình 5), có thể thấy được các đỉnh đặc trưng của Rh-6G vẫn có thể quan sát được khi Rh-6G xuống đến nồng độ 10^{-8}M.

Như vậy, giới hạn phát hiện Rh-6G có thể phát hiện được giới hạn của Rh-6G ở nồng độ thấp là 10^{-8}M ở hệ đo Raman có bước sóng kích thích là 633nm. Ngưỡng phát hiện này còn thấp so với các công bố phát hiện Rh-6G bằng đế SERS bởi trong khuôn khổ bài báo này chỉ tập trung vào việc chế tạo các hạt meso bạc và bước đầu thử nghiệm nghiên cứu ứng dụng SERS.



Hình 5: Phổ tán xạ Raman của Rh-6G sử dụng đế SERS được chế tạo từ hạt meso phân nhánh cao với các nồng độ khác nhau.

KẾT LUẬN

Bài báo đã nghiên cứu chế tạo được các hạt meso bạc có cấu trúc thịt viên, san hô và phân nhánh cao cho hiệu ứng SERS bằng việc thay đổi nồng độ muối bạc $AgNO_3$. Các phép đo SERS thử nghiệm trên các hạt này cũng cho thấy các hạt có cấu trúc phân nhánh cao cho tín hiệu SERS tốt hơn so với các hạt có cấu trúc thịt viên, san hô. Giới hạn phát hiện Rh-6G của các hạt meso bạc dạng phân nhánh cao là 10^{-8}M.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài cơ sở chọn lọc năm 2019, Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

1. L. Cheng, C. Ma, G. Yang, H. You and J. Fang. J. Mat. Chem. A. 00, 1-3 (2013).
2. Q. Chang, X. Shi, X. Liu, J. Tong, D. Liu, Z. Wang. Nanophotonics. 6, 5, 1151–1160 (2017).
3. Z. Liu, F. Zhang, Z. Yang, H. You, C. Tian, Z. Li, J. Fang. J. Mater. Chem. C, 1, 5567 (2013).
4. H. You, Y. Ji, L. Wang, et al. J. Mat. Chem. 22, 5,1998-2006 (2012).
5. H. Wang, N. J. Halas, Adv. Mater. 20, 820 (2008).
6. M. J. Mulvihill, X. Y. Ling, J. Henzie, P. D.Yang, J. Am. Chem. Soc. 132, 268 (2010).
7. J. X. Fang, S. Y. Du, S. Lebedkin, Z. Y. Li, R. Kruk, M. Kappes, H. Hahn, Nano Lett. 10, 5006 (2010).
8. Z. Liu, F. Zhang, Z. Yang, H. You, C. Tian, Z. Li, J. Fang, J. Mater. Chem. C 1, 5567 (2013).
9. J. Xiao, L. Qi. Nanoscale, 3, 1383 (2011).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢ NĂNG HẤP THỤ DẦU CỦA VẬT LIỆU GRAPHENE ĐA LỚP BÓC TÁCH TỪ GRAIPHITE

Nguyễn Đình Dũng[1], Âu Duy Tuấn[1], Hoàng Minh Hải[1], Cao Văn Hội[1], Lê Văn Truyền[1], Lê Thanh Khiết[1], Nguyễn Thanh Bình[1], Trần Quang Thuận[2]

[1]Viện Vật lý Ứng dụng và Thiết bị Khoa học, Nhà A25 - 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
[2]Trung tâm Nghiên cứu và Chuyển giao Công nghệ, Tòa nhà Khu ươm tạo Công nghệ - 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;

*Email: nddung451983@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu 2D loại graphene có độ xốp cao được chế tạo theo phương pháp sốc nhiệt, tách ra từng lớp mỏng từ nguyên liệu đầu là các hạt graphite có kích thước trong khoảng 100-200 μm. Cấu trúc vi mô của graphene đa lớp được khảo sát bằng cách chụp ảnh hiển vi điện tử quét SEM, phổ Ramann, phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR. Độ xốp của vật liệu graphene sau khi chế tạo được đánh giá qua khả năng hấp phụ dầu của chúng. Số lượng 7 mẫu graphene đa lớp có kích thước khác nhau đã được khảo sát. Kết quả cho thấy 1 g graphene đa lớp có thể hấp phụ từ 45 đến 73 g dầu. Kết quả nghiên cứu này cho thấy các vật liệu graphene đa lớp bóc tách từ graphite có tiềm năng ứng dụng to lớn.

Từ khóa*:* Multilayer Graphene, Oil Adsorption, Anti-Oil Spill

GIỚI THIỆU

Vật liệu graphene đa lớp đang thu hút được sự quan tâm lớn từ các viện nghiên cứu lẫn các hãng công nghệ. Hiện nay nó đã được chế tạo số lượng lớn với chất lượng cao [1]. Vật liệu này cũng thể hiện tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực [2]. Sự phát triển mạnh của kỹ thuật chế tạo graphene đa lớp đang thúc đẩy việc tìm kiếm các ứng dụng vật liệu này trong thực tế. Trong nghiên cứu [3] graphene đa lớp đã được ứng dụng làm điện trở công suất cho mạch điện tử. Một số nhóm nghiên cứu đã chế tạo ra giấy graphene để làm điện cực [4][5]. Việc pha graphene đa lớp vào gốm để làm gốm dẫn điện đã được thực hiện [6]. Một nghiên cứu khác ứng dụng graphene đa lớp làm cảm biến [7]. Trong khi một số nghiên cứu lại sử dụng graphene lớp để chế tạo linh kiện [8]. Tại Việt Nam, đã có một số nghiên cứu về graphene được thực hiện [9-11]. Bài báo này tập trung khảo sát khả năng hấp phụ dầu của graphene đa lớp. Nghiên cứu chỉ ra khả năng giữ một lượng dầu lớn trong các lớp graphene. Kết quả này được dùng làm định hướng ứng dụng graphene đa lớp trong việc chống tràn dầu, bảo vệ môi trường nước. Nó còn được dùng để đánh giá mức độ tách lớp mỏng từ bột graphite.

THỰC NGHIỆM

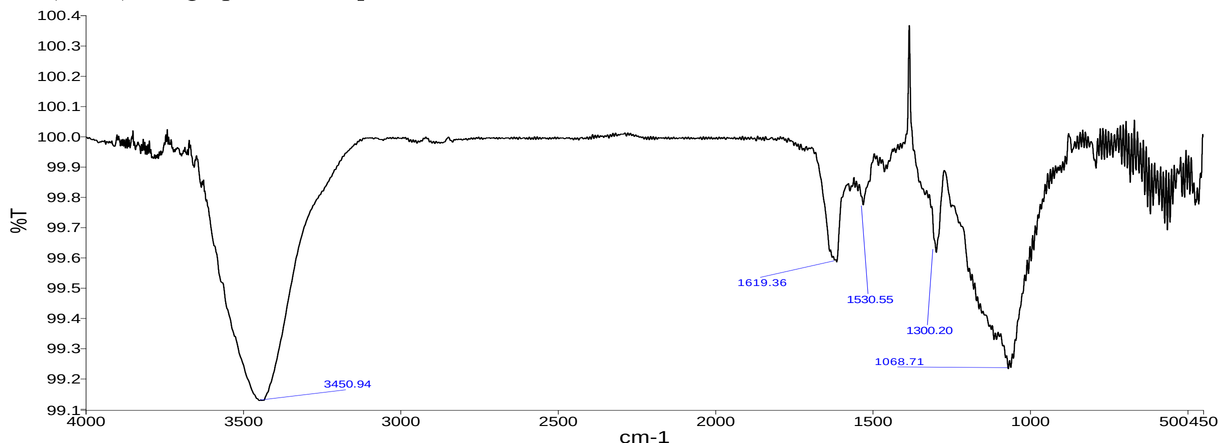
Trong nghiên cứu [12] chúng tôi đã trình bày phương pháp chế tạo graphene đa lớp từ bột graphite. Trong đó bột graphite được ngâm trong hỗn hợp dung dịch H_2SO_4(98%):H_2O_2(30%) = 1:1.5 trong 2h. Hỗn hợp sau đó được lọc rửa đến pH=7. Lượng bột còn lại sau lọc rửa được sấy khô và xem như một sản phẩm trung gian gọi là GIC (graphite intercalation compound). GIC được sốc nhiệt trong lò vi sóng ở công suất 800 W với thời gian 30s. Sản phẩm thu được chính là một dạng graphene đa lớp (EG) có thể tích lớn gấp 50 lần thể tích bột graphite ban đầu. Sau đó EG được xử lý lặp lại theo quy trình nói trên, ta thu được graphene đa lớp xốp hơn, với thể tích lớn gấp 350 thể tích bột graphite ban đầu. Sản phẩm graphene đa lớp được khảo sát vi cấu trúc bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), đo phổ tán xạ Ramann và phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR).

Để khảo sát khả năng hấp phụ dầu của graphene đa lớp, chúng tôi chuẩn bị 7 mẫu có độ xốp khác nhau (được chế tạo từ 7 loại graphite có kích thước hạt khác nhau). Thể tích riêng của các mẫu này lần lượt là: 350, 300, 250, 230, 200, 150, 100 và 50 ml/g. Mỗi loại graphene đa lớp được chuẩn bị 1 g trong cốc thủy tinh. Một lượng dầu 150 ml tương đương 132g được đổ vào mỗi cốc. Hỗn hợp được ngâm trong 10h. Sau đó dầu dư được lọc ra bằng vải thủy tinh. Cân khối lượng dầu dư,

qua đó xác định lượng dầu đã bị hấp phụ giữ lại trong graphene đa lớp.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

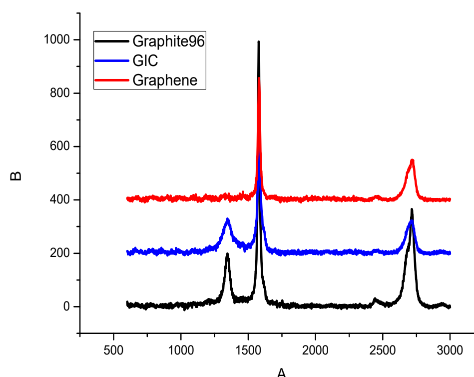
Hình ảnh dưới đây là phổ hấp thụ hồng ngoại (FTIR) của graphene đa lớp:



Hình 1: Phổ FTIR của graphene đa lớp.

Phổ FTIR của graphene có 5 đỉnh tại các vị trí số sóng 3450 cm^{-1}; 1619 cm^{-1}; 1530 cm^{-1}; 1300 cm^{-1} và 1068 cm^{-1}; Theo [13] thì đỉnh 3450 cm^{-1} liên quan tới dao động của nhóm OH. Đỉnh 1619 cm^{-1} được giải thích trong [14] là biểu hiện của dao động của liên kết C=C. Đỉnh 1530 cm^{-1} được giải thích bằng dao động của liên kết C-O [14]. Đỉnh 1068 cm^{-1} thể hiện dao động của liên kết C-O. Trong khi đó đỉnh 1300 cm^{-1} phản ánh nhóm C-OH trong graphene đa lớp [15]. Các đỉnh rất cao tại vị trí 3450 và 1068 cm^{-1} chứng tỏ graphite bị oxy hóa mạnh bởi các axit và tạo ra số lớn các nhóm chức.

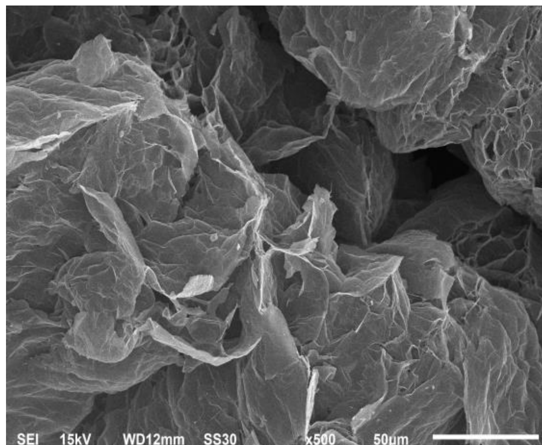
Hình 2 dưới đây là phổ tán xạ Ramann của cả ba mẫu graphite, GIC và graphene đa lớp. Ta thấy cả 3 mẫu đều có 1 đỉnh rất mạnh tại vị trí 1585 cm^{-1} và một đỉnh vừa phải tại ví trí 2687 cm^{-1}. Đỉnh 1585 cm^{-1} được xem là dao động đặc trưng của mạng lục giác [14]. Nó tương ứng với mode dao động E_{2g}, tức là dao động ngang trong mặt phẳng lục giác. Đỉnh này mạnh nhất ở graphite, yếu nhất ở GIC. Điều này có thể hiểu được, bởi quá trình xử lý hóa chất khiến nhiều nhóm chức đính vào graphite, làm mạng lục giác bị biến dạng. Sau đó, quá trình sốc nhiệt sẽ cắt đứt một số nhóm chức, phục hồi một phần mạng lục giác. Cả ba mẫu còn có một đỉnh nữa nằm ở vị trí 2687 cm^{-1}. Nó được cho là ứng với dao động của graphene đơn lớp hoặc 2 lớp [14]. Như vậy trong bột graphite ban đầu đã có một lượng nhỏ graphene đơn lớp. Ta cũng nhận thấy quá trình oxy hóa bằng axit và quá trình sốc nhiệt đều tạo thêm graphene đơn lớp. Điều này thể hiện ở cường độ đỉnh 2687 cm^{-1} của mẫu GIC và mẫu graphene cao hơn của mẫu graphite. Riêng hai mẫu graphite và GIC có thêm một đỉnh nhỏ tại vị trí 1350 cm^{-1}. Đỉnh này được xác định tương ứng với dao động của các darling bond nằm tại rìa của các hạt graphite và hạt GIC. Đỉnh này không xuất hiện trong phổ Ramann của graphene đa lớp. Điều này có thể giải thích bằng quá trình sốc nhiệt. Theo [16], quá trình sốc nhiệt sẽ làm một số nhóm chức bị đứt ra. Nói riêng, các darling bond bị đứt hầu như hoàn toàn và không thể hiện trong phổ tán xạ Ramann của graphene đa lớp.



Hình 2: Kết quả đo phổ Ramann; đường trên cùng ứng với graphene đa lớp, đường thấp nhất ứng với graphite, đường nằm giữa ứng với GIC.

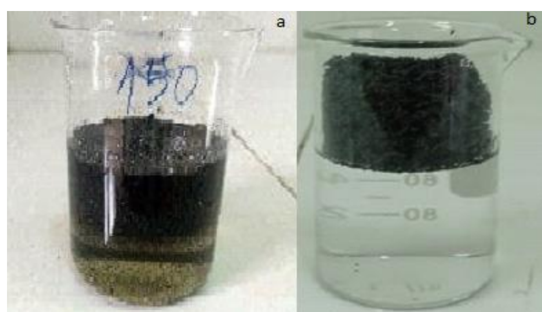
Ảnh chụp hiển vi điện tử quét (SEM) của graphene đa lớp được thể hiện trong hình 3. Ảnh

SEM cho thấy rõ các lá mỏng tách ra từ hạt graphite. Các lá này có tiết diện khá lớn, lên tới cả chục micromet. Trong nghiên cứu [12] chúng tôi đã ước lượng mỗi lá này chứa từ 50 đến 100 lớp nguyên tử.



Hình 3: Ảnh SEM của graphene đa lớp.

Hình 4 là ảnh ngâm graphene đa lớp trong dầu và nước.



Hình 4: Ảnh ngâm graphene đa lớp trong dầu và nước: (a) hình ảnh graphene đa lớp trong dầu, (b) hình ảnh graphene đa lớp trong nước.

Ta nhận thấy graphene đa lớp phân tán không thực sự tốt trong dầu. Nguyên nhân của việc này này là các lớp nguyên tử trong graphite không hoàn toàn tách rời nhau sau quá trình xử lý, chúng vẫn dính một phần vào nhau tạo thành sợi lớn cỡ mm. Chỉ số nhỏ các lá đủ mỏng phân tán tốt trong dầu. Mặt khác, do graphene đa lớp có tỷ trọng nhẹ hơn dầu nhiều lần nên nó nổi bên trên lớp dầu. Ta cũng thấy graphene đa lớp hoàn toàn ko phân tán trong nước. Dù được rung siêu âm và khuấy tốc độ cao trong nước, nhưng khi ngừng khuấy graphene đa lớp sẽ nổi hoàn toàn trên mặt nước. Đây là 1 ưu điểm lớn của graphene đa lớp trong việc tách dầu ra khỏi nước. Khi lọc phần dầu dư, ta có hình ảnh graphene đa lớp ngâm dầu như sau:



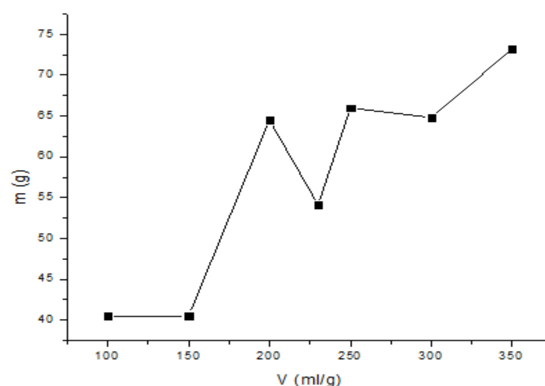
Hình 5: Ảnh graphene đa lớp ngậm dầu.

Lượng dầu ngậm trong 7 loại graphene đa lớp được tổng kết trong bảng 1 dưới đây:

Bảng 1: Lượng dầu ngậm trong graphene đa lớp.

Loại graphene	1	2	3	4	5	6	7
Thể tích riêng (g/ml)	350	300	250	230	200	150	100
Lượng dầu hấp phụ (g)	73,2	64,8	66	54,1	64,5	40,5	40,5

Nhận xét rằng graphene đa lớp có thể hấp thụ khối lượng dầu lớn hơn rất nhiều khối lượng của chính nó. Mẫu hấp thụ dầu thấp nhất cũng đạt 40,5 g dầu trên mỗi g graphene đa lớp. Mẫu hấp thụ tốt đạt được 73,2 g dầu trên 1 g graphene đa lớp. Có được khả năng hấp thụ dầu lớn như vậy là nhờ vào độ xốp rất lớn của graphene đa lớp. Điều này thể hiện rõ hơn trong đồ thị bên dưới:



Hình 6: Đồ thị quan hệ giữa thể tích riêng và lượng dầu hấp phụ trong graphene đa lớp.

Ta thấy một xu hướng tăng dần lượng dầu hấp phụ theo thể tích riêng của graphene đa lớp. Có nghĩa là độ xốp ảnh hưởng lớn tới khả năng hấp phụ dầu của graphene đa lớp. Tuy nhiên độ xốp không phải là yếu tố duy nhất ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ dầu. Điều này thể hiện ở các mẫu số 4 và số 6. Mẫu số 4 có thể tích riêng lớn hơn mẫu số 3 nhưng lại hấp phụ dầu kém hơn mẫu số 3. Tương tự, mẫu số 6 hấp phụ dầu kém hơn mẫu số 5 mặc dù có thể tích riêng lớn hơn. Mặt khác, có thể đoán nhận rằng nếu lượng dầu hấp phụ chỉ phụ thuộc vào thể tích riêng của graphene đa lớp thì quan hệ này là quan hệ tuyến tính. Tuy nhiên đồ thị quan hệ giữa lượng dầu hấp phụ (m) và thể tích riêng của graphene đa lớp (V) không tuyến tính. Các kết quả phân tích vi cấu trúc cho ta biết rằng trong mẫu graphene đa lớp có nhiều nhóm chức. Các nhóm chức này ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ dầu của graphene đa lớp [17].

KẾT LUẬN

Graphene đa lớp đã được chế tạo và khảo sát vi cấu trúc. Đồng thời khả năng hấp phụ dầu của graphene đa lớp đã được nghiên cứu đánh giá. Kết quả nghiên cứu cho thấy khả năng hấp phụ dầu mạnh của graphene đa lớp. Độ xốp và các nhóm chức là các yếu tố ảnh hưởng lên khả năng hấp phụ dầu. Kết quả nghiên cứu cho thấy graphene đa lớp là vật liệu hàng đầu trong việc chống tràn dầu, bảo vệ môi trường nước.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính và kỹ thuật của đề tài: NVCS19, do Thạc sỹ Âu Duy Tuấn thực hiện tại Viện VLUD&TBKH năm 2019.

Tài liệu tham khảo

1. E. Tatarova, A. Dias, J. Henriques et al, Scientific Report, 7, 10175 (2017).

2. V. B. Mohan, L. Kin-tak, D. Hui, Elsevier, 42, 200-220 (2018).

3. S. Kumar, K. Bhatt, P. Kumar, et al, RSC Advances, 9, 8262 (2019).

4. W. Chen, L. Yang, P. Bangal, Carbon, 48, 4, 1146-1152 (2010).

5. C. Teng, D. Xie, J. Wang, et al, Adv. Funct. Mater, 1700240 (2017).

6. H. Porwa, S. Grasso, M. J. Reece, Advences in Applied Ceramics, 12, 8, 443 (2013).

7. B. Davaji, H. D. Cho, et al, Sci Rep, 7, 8811 (2017).

8. Y. Yin, Z. Cheng, L. Wang, Sci Rep, 4, 5758 (2014).

9. T. V. Khai, N. T. Binh, et al, Journal of Science and Technology, 55, 1B, 33-39 (2017).

10. N. T. Vy, H, L, Trung, et al, Science and Technology Development, 19, T5 (2016).

11. M. T. Tâm, H. T. C. Nhân, et al, Tạp chí phát triển KH&CN, 18, 3, 2015.

12. N. Đ. Dũng, N. T. Tĩnh, et al, Tuyển tập Hội nghị Vật lý Chất rắn và Khoa học Vật liệu toàn quốc, 836 (2017).

13. M. V. Narayana, S. Jamalamadaka, Graphene, 5, 02, 73-80 (2016).

14. S. W. Kim, H. K. Kim, et al, arXiv, 1709, 09879 (2017).

15. C. H. Manoratne, S. D. Rosa, et al, Material Science Research India, 0973, 3469 (2017).

16. M. Savatore, G. Carotenuto, et al, Nanoscale Res Lett, 12, 167 (2017).

17. M. Z. Iqubal, A. A. Abdala, Eviron Sci Pollut Res, 20, 3271-3279 (2013).

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT HỆ VẬT LIỆU HẠT NANO VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP POLYOL CẢI TIẾN

Nguyễn Việt Long[1]*, Lê Hồng Phúc[2*], Hồ Sĩ Thuận[1*], Nguyễn Hữu Trí[1], Nguyễn Quan Hiển[2], Lê Khánh Vinh[2], Nguyễn Thị Hằng[1], Châu Thị Huỳnh Yên[1], Yong Yang[3], Masayuki Nogami[4]

[1] Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam;
[2]Viện Vật lý Thành phố Hồ Chí Minh, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 01 Mạc Đĩnh Chi, Quận 01, Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam;
[3]Shanghai Institute of Ceramics Viện Nghiên cứu Gốm Thượng Hải, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Trung Quốc, 1295, Đường Dingxi, Thượng Hải, 200050, Trung Quốc;
[4]Viện Nghiên cứu Hóa – Lý Tập đoàn Toyota, Nagakute, Aichi, Nhật Bản.

*Email: nguyenviet_long@yahoo.com, lhphuc76@yahoo.com & hosithuan.1903@gmail.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, hệ hạt nano vàng đã được tổng hợp thành công sử dụng nhiệt độ với các điều kiện khác nhau của phương pháp polyol cải tiến. Đặc điểm về hình dạng, kích thước, hình thái và đặc trưng của hệ hạt nano vàng thu được đã được phân tích thông qua kết quả đo đạc có độ tin cậy cao bởi các phương pháp như phổ hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-VIS), nhiễu xạ tia X (XRD), và hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Cấu trúc tinh thể tinh khiết của hệ các hạt nano vàng được xác định qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Dựa trên các kết quả thu được, đã khẳng định được kết quả trên giản đồ nhiễu xạ tia X thực nghiệm của hệ hạt nano vàng ứng với cực đại nhiễu xạ và các thông số cấu trúc thu được trùng khớp với mẫu kim loại vàng. Đây là phương pháp polyol cải tiến được thực hiện tại Việt Nam nên các hạt nano vàng được tổng hợp với kích thước, hình dạng và hình thái của các hạt khác nhau.

Từ khóa*:* Nano vàng, Phương pháp polyol, Nhiễu xạ tia X

GIỚI THIỆU

Hiện nay, việc tổng hợp hệ thống hệ hạt nano của các kim loại quý như vàng (Au), bạch kim (Pt), bạc (Ag), palađi (Pd), rhođi (Rh), rutheni (Ru), và các kim loại quí [1-5], các oxit như $CoFe_2O_4$, các hệ thống vật liệu nano oxit và hợp kim quan trọng khác [6,7] ở miền kích thước nano bằng phương pháp hóa học có điều khiển cấu trúc thông qua việc kiểm soát các điều kiện tổng hợp là rất quan trọng. Các phương pháp tổng hợp hệ vật liệu nano thường được tập trung cho các bước điều khiển thực nghiệm như nhiệt độ, áp suất, phản ứng hóa học, cơ chế phản ứng tổng hợp, điều kiện và thời gian phản ứng vv. Gần đây, phương pháp hóa-lý có ưu điểm là bổ sung lẫn nhau để có thể tổng hợp được các hạt định cỡ ở miền kích thước và cấu trúc nano mong muốn với các hình thái và kích thước khác nhau. Các hệ vật liệu hạt, màng, khối được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như pin nhiên liệu và năng lượng (hạt nano Pt), sát khuẩn (hạt nano Ag) [1], thẩm mỹ (hạt nano Au và Ag), xúc tác điện tử (hạt nano Pt) ứng dụng trong pin nhiên liệu fuel cell, và nhiều ứng dụng khác trong y học, sinh học, dược học, và cả trong lĩnh vực nông nghiệp [1-7]. Do đó chúng tôi tập trung nghiên cứu và tổng hợp các hệ hạt nano vàng bằng phương pháp polyol nhằm ứng dụng tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt của chúng. Polyol hay poliancol là rượu đa chức có chứa nhiều nhóm hidroxyl, điển hình là ethylene glycol (EG) hoặc propylene glycol. Phương pháp polyol được F. Fiévet và các cộng sự công bố dùng để tổng hợp bột kim loại Co, Ni, và Cu. Phương pháp polyol cải tiến của nhóm nghiên cứu thể hiện rất nhiều ưu điểm đã được nhóm nghiên cứu xây dựng và hoàn thiện. Tuy nhiên, kiểm soát hình dạng và kích thước của hệ hạt nano vẫn gặp phải nhiều khó khăn vì chỉ có thể điều chỉnh được đồng thời một số thông số thực nghiệm. Mặc khác, sự tạo thành các nguyên tử kim loại, sự hình thành hạt nano, hệ hạt nano và cấu trúc tinh thể nano kim loại là rất phức tạp khi sử dụng phương pháp khử muối thành kim loại. Do đó, động lực học của quá trình tạo mầm hạt là chìa khóa để chế tạo nano tinh thể trong quá trình phát triển, tạo thành và ổn định chúng. Phương pháp hoá học polyol cải tiến dùng các chất khử mạnh, trung bình và yếu có thể là $NaBH_4$, các chất khử khác như ethanol, ethylene glycol, và các dung môi polyol khác, và tác nhân điều khiển kích thước, hình dạng như muối kim loại khác với nồng độ hoặc hàm lượng rất nhỏ

được đưa vào trong các dung dịch polyvinylpyrrolidone (PVP), polyvynyl alcohol (PVA), hoặc glucose. Hàm lượng nhỏ của chất điều khiển ít ảnh hưởng đến tính chất của hệ hạt cần chế tạo. Đó là phương pháp mới rẻ tiền, hiệu quả, dễ dàng áp dụng và có nhiều ưu điểm vượt trội hơn các phương pháp khác như hệ hạt nano điều chế trong thời gian ngắn, ít tốn hoá chất, dụng cụ thực nghiệm tổng hợp đơn giản. Do đó, qui trình tổng hợp và nghiên cứu hệ hạt vật liệu nano các kim loại quý, đặc biệt là vật liệu nano vàng với miền kích thước định cỡ trong miền 10 nm, 100 nm, và 200 nm hoặc lớn hơn bằng phương pháp hoá học polyol cải tiến là rất cần thiết với các ứng dụng tiềm năng của hạt vàng.

THỰC NGHIỆM

Dựa vào các thí nghiệm mà tác giả Nguyễn Việt Long đã làm tại Nhật Bản (Nagoya, Kyushu, Kyoto) và Trung Quốc (Shanghai) để khảo sát các tính chất của hệ hạt nano vàng, chúng tôi tiếp tục tiến hành nghiên cứu chế tạo các mẫu ở các điều kiện khác nhau tại Đại học Sài Gòn và Viện Vật lý Thành phố Hồ Chí Minh. Chúng tôi đã chọn được các điều kiện theo như Bảng 1 điều kiện chế tạo mẫu và rất nhiều hệ mẫu khác nhau với các điều kiện thực nghiệm khác nhau.

Bảng 1: Điều kiện chế tạo mẫu.

Mẫu	$HAuCl_4$ (ml)	PVP (ml)	$NaBH_4$ (ml)
0,5 ml	0,5	1,0	0,5
1,0 ml	1,0	2,0	1,0
1,5 ml	1,5	3,0	1,5
6,0 ml	6,0	2,0	6,0

(Nồng độ PVP, $HAuCl_4$, và $NaBH_4$ tương ứng được sử dụng là 0,375 M, 0,0625 M và 0,0625 M).

Trong qui trình tổng hợp, hệ dung dịch bao gồm hỗn hợp ethylene glycol (EG), $HAuCl_4$, PVP, $NaBH_4$ được khuấy đều với tốc độc 1500 vòng/phút thời gian từ 10 đến 30 phút trên bếp khuấy từ có gia nhiệt ở nhiệt độ khoảng 100^oC để tạo dung dịch mẫu đồng nhất. Sau phản ứng tổng hợp, dung dịch nano vàng tạo thành có màu tiêu biểu, hồng nhạt, màu hoa hồng, màu hoa Lavender hoặc màu tím đậm. Một lượng dung dịch sản phẩm được quay ly tâm 5000 vòng/ phút trong máy Kubota trong thời gian 30 phút. Sau đó hỗn hợp được thêm vào một lượng axeton để rửa và tách các tạp chất bẩn, rồi lại tiếp tục quay ly tâm 5000 vòng/phút trong thời gian 15 phút. Qui trình làm sạch là rất cần thiết để tạo sản phẩm hạt sạch cho khảo sát cấu trúc và phân tích hình ảnh, kích thước và hình dạng sản phẩm tạo thành.

Để thu được sản phẩm hạt nano vàng sạch, sản phẩm được đưa vào dung dịch ethanol. Hỗn hợp trên được siêu âm trong bể siêu âm trong 20 phút để hòa hạt nano Au vào trong ethanol. Để rửa sạch PVP trên bề mặt hệ hạt nano vàng, hexane được sử dụng. Dung dịch hexan/ethanol hỗn hợp chứa hệ hạt nano vàng được quay ly tâm một lần nữa để tăng cường sự phát tán của các hạt nano trong ethanol. Sản phẩm thu được đem lọc rửa nhiều lần trong các loại dung môi để loại bỏ hoàn toàn tạp chất và các chất sản phẩm phụ trong quá trình thực nghiệm.

Nghiên cứu tính chất của hệ hạt nano vàng vừa được chế tạo bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD: X-ray diffraction) để xác định cấu trúc tinh thể, độ tinh khiết của hệ hạt, phổ khả kiến UV-Vis được dùng để đo các tính chất quang của hệ hạt, dự đoán sự thay đổi kích thước của hệ hạt được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM: transmission electron microscopy), phương pháp TEM cũng được sử dụng để xác định hình dạng, hình thái, và kích thước của hệ hạt nano vàng chết tạo bằng phương pháp polyol được đề xuất.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự thay đổi màu sắc rõ rệt của dung dịch hỗn hợp chứa $HAuCl_4$ trước và sau khi phản ứng xảy ra được quan sát thấy rõ trong thực nghiệm.

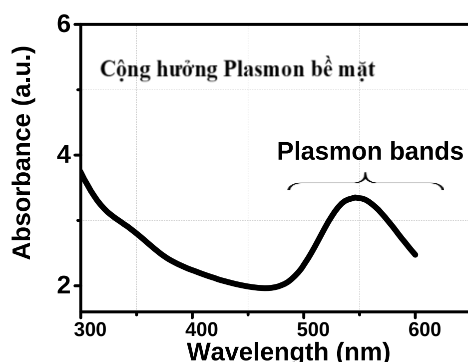


Hình 1: Màu của một số mẫu sản phẩm sau phản ứng khi sử dụng dung dịch hỗn hợp EG, PVP, $NaBH_4$, $HAuCl_4$.

Trước phản ứng, dung dịch có màu vàng sáng. Sau phản ứng, dung dịch chuyển dần sang màu hoa hồng, tím nhạt, và tím đậm. Khi nồng độ các tiền chất khác nhau và thực hiện thí nghiệm khác nhau sẽ tạo thành màu tím với độ đậm nhạt khác nhau, đây là màu đặc trưng của dung dịch chứa hệ hạt nano vàng. Nghiên cứu mà chúng tôi thực hiện trong báo cáo sử dụng nồng độ $HAuCl_4$ là 0,0625M, nồng độ chất bảo vệ PVP gần giống với nồng độ mà TS. Nguyễn Việt

Long và cộng sự đã thực hiện và báo cáo, nên màu sắc của dung dịch được trong nghiên cứu này có màu đậm hơn, chứng tỏ có hệ hạt nano vàng tạo thành ở nồng độ cao và hiệu quả cao. Kết quả này gần giống với nghiên cứu của tác giả N.V. Long và cộng sự khi chế tạo hệ hạt nano vàng sử dụng phương pháp polyol cải tiến thực hiện tại các phòng thí nghiệm tại Nhật Bản và Trung Quốc [2]. Hệ hạt nano vàng được tạo ra từ dung dịch ban đầu là muối vàng $HAuCl_4$ tan hoàn toàn trong dung môi EG. Tác nhân khử ion kim loại Au^{3+} thành Au^0 là chất sodium borohydride ($NaBH_4$) hoặc EG. Nguyên tắc chung [3-5]: (ion Au) Au^{3+} + $NaBH_4$ hoặc EG $\rightarrow$ Au^0 (nguyên tử vàng kim loại) $\rightarrow$ nano Au. Trong phương pháp này thì ion vàng Au^{3+} dưới tác dụng của chất khử EG hoặc $NaBH_4$ sẽ tạo ra nguyên tử vàng Au, sau đó các nguyên tử này kết hợp với nhau để hình thành các hạt nano Au. Các mẫu hệ hạt nano vàng sau khi tổng hợp được đưa đi đo phổ UV – Vis, đo phổ XRD và chụp ảnh TEM, cho kết quả minh họa bởi các Hình 1-4.

Kết quả khảo sát phổ UV – Vis



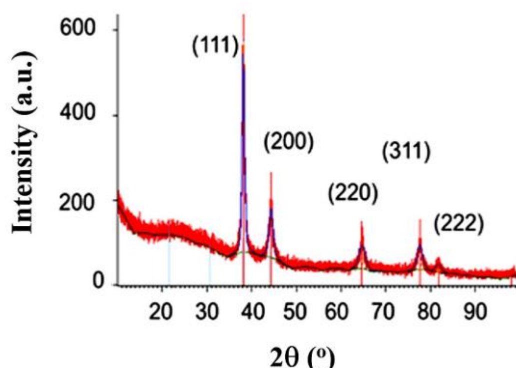
Hình 2: Kết quả phổ UV – Vis của một hệ hạt nano vàng 3 ml PVP có nồng độ 0,375 M, ứng với 1,5 ml $HAuCl_4$ nồng độ 0,0625M.

Trước khi phản ứng, dung dịch có màu vàng nhạt và chuyển sang hồng nhạt hoặc tím, và tím đậm sau khi phản ứng (Hình 1). Kết quả của UV – Vis (Hình 2) cho thấy có đỉnh hấp thụ tại bước sóng λ_{max} tại 530 nm tới 550 nm của các mẫu dung dịch sau khi phản ứng. Điều này chứng tỏ rằng có sự hình thành rõ ràng các hạt nano vàng trong dung dịch. Các hạt nano vàng đã được hình thành trong quá trình khử $HAuCl_4$, quá trình tạo mầm và phát triển thường xảy ra đồng thời với quá trình khử. Cuối cùng, các hạt nano vàng được hình thành trong dung môi EG dư sau đó các hạt nano này thông qua quá trình tự kết hợp để hình thành các đám hạt nano. Sự thay đổi màu sắc của dung dịch trước và sau khi phản ứng là do hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt đặc trưng của vàng mới tạo ra do bởi các hạt nano vàng hấp thụ ánh sáng chiếu vào, và xảy ra sự dao động cộng hưởng giữa photon ánh sáng tới vùng dẫn của hạt nano vàng. Kết quả cho thấy thể tích của Au^{3+} ban đầu có ảnh hưởng đến đặc trưng của dung dịch nano. Với các thể tích khác nhau lần lượt là 0,5 ml, 1,0 ml, và 1,5 ml màu của dung dịch sau khi phản ứng chuyển dần từ vàng sang tím đậm. Hiện tượng này được giải thích là do thể tích của Au^{3+} khác nhau thì hạt vàng nano tạo ra có kích thước khác nhau và ứng với mỗi kích thước hạt nano sẽ dao động cộng hưởng ở một bước sóng đặc trưng cho kích thước đó, kích thước hạt càng lớn thì bước sóng dao động cộng hưởng vùng plasmon bề mặt của hệ hạt nano vàng càng tăng dẫn đến sự thay đổi màu sắc của dung dịch vàng nano theo các thể tích ban đầu của ion Au^{3+}. Khi thể tích muối vàng phản ứng với chất khử tăng từ 0,5 ml đến 1 ml và sau đó là 6 ml thì màu của sản phẩm sẽ thay đổi từ màu hoa hồng nhạt đến màu tím đậm. Kích thước của hạt nano vàng có xu hướng tăng khi tăng thể tích của muối vàng. Ngoài ra, kết quả còn cho thấy khi thể tích muối vàng tăng từ 0,5 ml đến 1 ml thì bước sóng hấp thụ cực đại (λ_{max}) và kích thước của hạt nano vàng thay đổi không đáng kể. Điều này chứng tỏ sự thay đổi thể tích muối vàng không ảnh hưởng lớn đến kích thước hạt. Thể tích của muối vàng Au^{3+} không chỉ ảnh hưởng đến kích thước hạt mà còn ảnh hưởng đến độ đa phân tán của hạt nano trong dung dịch. Nguyên nhân chủ yếu là do với thể tích của muối vàng Au^{3+} cao sẽ tạo ra lượng hạt nano lớn, trong khi nồng độ chất ổn định không thay đổi và thể tích của chất ổn định luôn gấp đôi thể tích của muối vàng, điều này không đủ để hạn chế sự phát triển kích thước của hạt nano và hệ hạt vừa sinh ra có xu hướng kết tụ lại với nhau thành các hạt có kích thước lớn.

Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X

Các hạt nano sau khi chế tạo được loại hết PVP và làm khô để đo phổ XRD trên máy nhiễu xạ tia X và sử dụng phần mềm JADE phiên bản 6.5 để đọc và phân tích file số liệu. Mẫu đo phổ XRD ở dạng bột được quét ở góc 2θ trong khoảng 38,184 ° đến 135,416° của các hệ hạt nano vàng được trình bày trên Hình 3. Mặt khác không thấy xuất hiện bất cứ đỉnh nào lạ, chứng tỏ hệ hạt nano vàng vừa được tổng hợp có độ tinh khiết cao và cấu trúc tinh thể gần như hoàn

hảo, có thể kiểm chứng thấy màu vàng trên đế chứa mẫu.



Hình 3: Kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X của hệ hạt nano vàng với PVP: 2 ml, $HAuCl_4$: 6ml.

Kết quả XRD của hệ nano vàng tạo ra cho thấy các đỉnh tại các góc 2θ khác nhau đặc trưng cho các mặt cấu trúc của tinh thể vàng tương ứng gần đúng là $38,2^o$ (111), $44,4^o$ (200), $64,6^o$ (220), $77,5^o$ (311), và 81.7^o (222). Ngoài ra, kết quả này cũng tương đồng với nhiều nghiên cứu khác khi nghiên cứu chế tạo hạt nano vàng bằng nhiều phương pháp và chất ổn định khác nhau. Sau khi tiến hành khảo sát nhanh nghiên cứu kết quả XRD của ba mẫu thử nghiệm được chọn là gần giống nhau bao gồm mẫu 1, 2, và 3, cho thấy vật liệu nano vàng tinh thể đã được chế tạo thành công.

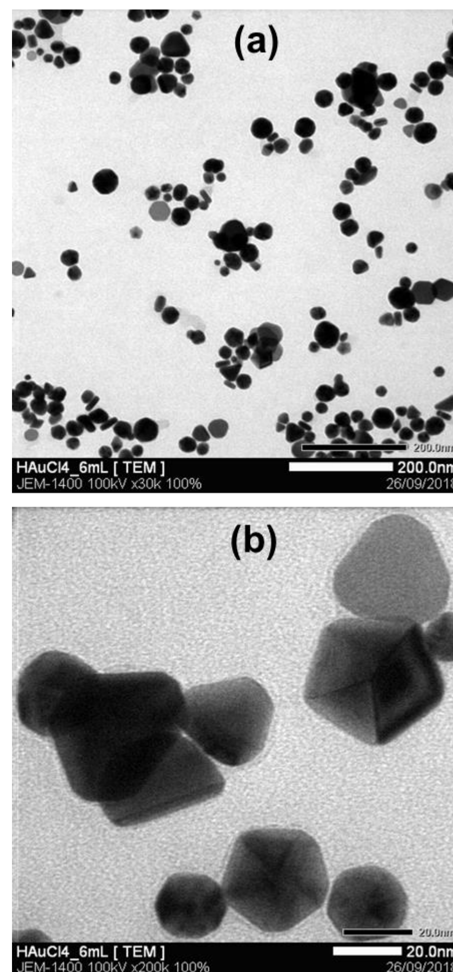
Bảng 2: Nhiễu xạ tia X qua các mẫu cho kết quả hệ hạt nano vàng có đặc điểm cấu trúc lập phương tâm mặt (PDF#04-0784, Gold, Syn-Au, Cubic, Fm-3m 255)

	Mặt phẳng nhiễu xạ				
Mẫu	**(111)**	**(200)**	**(220)**	**(311)**	**(222)**
1	38,10°	44,50°	64,50°	77,50°	81,70°
2	38,18°	44,55°	64,69°	77,64°	81,70°
3	38,18°	44,45°	64,68°	77,7°	81,70°

Kết quả bảng 2 cho thấy cả ba mẫu quét nhanh nhiễu xạ đều có các đỉnh nhiễu xạ tại các góc 2θ của hạt vàng có cấu trúc lập phương tâm mặt hầu như tương đồng với nhau. Điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của các tác giả khác gần đây. Kết quả nhiễu xạ có thể dạng đường giản đồ gần giống nhau, nhưng kết quả TEM có thể khác nhau rất lớn.

Kết quả TEM

Hình 4 là ảnh TEM của các hạt nano vàng đa diện với kích thước hạt tương đối đồng đều. Trong trường hợp hạt nano vàng được bảo vệ với PVP được tổng hợp bằng phương pháp poyol cải tiến ở nhiệt độ 100 °C . Ở đây chúng tôi chỉ trình bày kết quả đo cho một mẫu vì các kết quả thu được của các mẫu có thể tìm được một cách tương ứng.



Hình 4: Kết quả TEM của hệ hạt nano vàng với PVP: 2 ml, $HAuCl_4$: 6ml.

Kết quả cho thấy rằng có sự định hướng cấu trúc trong việc hình thành của các hạt nano vàng lập phương. Trong nghiên cứu này, các hạt nano vàng được tổng hợp có kích thước trung bình nhỏ hơn 100 nm. Khi quan sát trên Hình 4, các góc của nano vàng bị cắt cụt có thể quan sát được, dẫn đến các hình lập phương và các đường tròn có thể nhìn thấy rõ ràng. Việc hình thành các dạng hình lập phương với các đường tròn là kết quả của việc dùng $HAuCl_4$ (0,0625 M) và PVP (0,375 M) và quay trộn hỗn hợp này trong thời gian 20 phút (thay vì 5 phút là thời gian tổng hợp được đề xuất). Điều này đã làm

cho các hạt nano thay đổi hình dạng, chuyển thành cạnh tròn thông qua các quá trình biến đổi cấu trúc, tạo thành các hình dạng nano khác nhau như cầu, tam giác, thanh... và kích thước khác nhau. Vì vậy, hiệu ứng nhiệt độ và thời gian tổng hợp là rất quan trọng trong việc tạo ra hệ hạt nano. Ngoài ra, cơ chế tăng trưởng và định hình của các hạt nano kim loại đã được nói đến trong cấu trúc nano từ dạng lập phương đến dạng khối cầu. Nhìn chung, lý thuyết và thực nghiệm của các phương pháp hóa học đều dựa trên quá trình khử các ion kim loại, hoặc các chất ổn định, hoặc các phức hợp kim loại để tạo nên các nguyên tử kim loại có hóa trị bằng không, từ đó hình thành đám hạt giống kim loại để tạo nên sự tăng trưởng và hình thành các hạt nano với các mẫu hình phân bố (rộng hay hẹp) về kích thước. Hiện nay, trong điều kiện tại TP. Hồ Chí Minh, Việt Nam, chúng tôi đã chưa thực hiện được phép đo TEM phân giải cao (HRTEM) của các hạt nano vàng nên chưa có cơ sở khẳng định được vân mạng tinh thể của cấu trúc nano vàng chế tạo được. Các mẫu đều sử dụng lượng dung dịch tiền chất $HAuCl_4$ 0,0625M khuấy trộn đồng nhất trong EG với thể tích muối phản ứng khác nhau đều được chọn ngẫu nhiên trong các quá trình. Sau quá trình tổng hợp đều cho kết quả tổng hợp nano vàng tốt. Kích thước được xác định trong miền 100 nm hoặc lớn hơn, hình dạng có thể có là dạng cầu, dạng đa giác, dạng thanh và rất nhiều hình dạng thú vị khác cần nghiên cứu sâu thêm bằng phương pháp hiển vi điện tử quét phân giải cao HRSEM, và hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao HRTEM. Trong phạm vi nghiên cứu này, vấn đề kích thước và hình dạng được giải quyết bằng các điều kiện ở Việt Nam.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công hệ hạt nano vàng sử dụng nhiệt độ 100^oC với các điều kiện khác nhau của phương pháp polyol cải tiến. Hình dạng và đặc trưng của hệ hạt thu được đã được khảo sát thông qua các kết quả UV – Vis và TEM. Các hạt nano vàng được định danh qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả cho thấy các đỉnh ứng với các thông cấu trúc hoàn toàn phù hợp với mẫu kim loại vàng, cho thấy qui trình chế tạo là hiệu quả và ổn định. Các mẫu được quét nhanh kết quả đều thu được thực hiện tượng tự gắn kết các hạt với nhau trong các mẫu được khảo sát (hiện tượng self-assembly).

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về cơ sở vật chất, thiết bị kỹ thuật của Phòng Nghiên cứu Vật liệu Nano từ tính, Viện Vật lý Thành phố Hồ Chí Minh, Đại học Sài Gòn (Đề tài NCKH, mã số: CS2018-62), được hỗ trợ bởi đề tài Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia NAFOSTED - mã số: 103.02-2016.92, và kết quả được đo đạc tại một số cơ sở nghiên cứu, viện nghiên cứu và trường đại học khác.

Tài liệu tham khảo

1. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and MA. El-Sayed, Chem. Rev., 105, 1025-1102 (2005).
2. N. Misra, J. Biswal, A. Gupta, J.K. Sainis, and S. Sbharawal, Radiat. Phys. Chem., 81, pp. 195 – 200 (2012).
3. N.V. Long, Y. Yong, Z.L. Lin, Y. Cao, C.M. Thi, M. Nogami, Chapter 2, pp.25-37, Series: Nanotechnology Science and Technology. ISBN: 978-1-63485-385-9. Book: New Developments in Gold Nanomaterials Research, Nova Science Publishers, Inc. (2016).
4. N.V. Long, Y. Yong, Z.L. Lin, Y. Cao, C.M. Thi, M. Nogami, Chapter 7, pp.115-146, Series: Nanotechnology Science and Technology. ISBN: 978-1-63485-385-9. Book: *New Developments in Gold Nanomaterials Research*, Nova Science Publishers, Inc (2016).
5. N.V. Long, M. Ohtaki, M. Yuasa, S. Yoshida, T. Kuragaki, C.M. Thi, and M. Nogami. J. Nanomater., 2013, 793125 (2013).
6. N.V. Long, Y. Yang, C.M. Thi, L.H. Phuc, L.T. Lu, and M. Nogami. J. Electron. Mater. 46, 10, 6001-6008 (2017).
7. N.V. Long, Y. Yang, L.H. Phuc, C.M. Thi, V.P. Tuyen, and M. Nogami, Mater. Lett., 212, 202-206 (2018).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA PIN MẶT TRỜI CẤU TRÚC LAI NANO SI/POLY(3,4-ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE) : POLY(STYRENESULFONATE)/ GRAPHENE

Nguyễn Thị Châm[1,2], Nguyễn Ngọc Anh[1], Lê Tuấn Tú[2], Nguyễn Việt Tuyên[2], Bùi Hùng Thắng[1], Nguyễn Văn Chúc[1], Lê Hà Chi[1], Phan Ngọc Minh[3], Phạm Văn Trình[1*]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[2]Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[3]Học viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: trinhpv@ims.vast.vn

Tóm tắt:

Hiện nay, các nguồn năng lượng truyền thống như dầu, khí đốt đang dần bị cạn kiệt do nhu cầu sử dụng tăng cao cùng với sự phát triển của các ngành công nghiệp. Vì vậy, việc tìm ra những nguồn năng lượng mới để thay thế là hết sức cần thiết. Năng lượng mặt trời được coi như một nguồn năng lượng thay thế có tiềm năng. Kể từ khi được nghiên cứu phát hiện cho đến nay, đã có rất nhiều cấu trúc pin mặt trời được nghiên cứu, phát triển và được phân chia thành ba hệ pin mặt trời chính: (I) pin mặt trời trên cơ sở vật liệu Si khối (đơn tinh thể, đa tinh thể), (II) pin mặt trời trên cơ sở màng mỏng (CIGS, CdTe, DSSC, v.v...) và (III) pin mặt trời dựa trên các cấu trúc nano và vật liệu nano. Pin mặt trời thương mại hiện nay thường được chế tạo trên nền tảng vật liệu Si dạng khối không những đòi hỏi chi phí chế tạo cao mà còn hạn chế về mặt hiệu suất. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo pin mặt trời hiệu suất cao dựa trên cấu trúc lai dây nano silic/poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonate)/graphene (SiNW/PEDOT:PSS/Gr). SiNW với chiều dài khác nhau là 125 nm, 400 nm, 800 nm và 2 μm được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Sự ảnh hưởng của chiều dài SiNW đến cấu trúc và tính chất của pin mặt trời đã được nghiên cứu và khảo sát. Chiều dài SiNW tốt ưu để chế tạo pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr là 400 nm và đạt hiệu suất chuyển đổi quang điện tốt nhất là 8,16%.

Từ khóa: cấu trúc, hệ số phản xạ, nano silic, ăn mòn hóa học.

GIỚI THIỆU

Thế hệ pin mặt trời dựa trên nền tảng vật liệu cấu trúc nano đã và đang nhận được sự kỳ vọng và quan tâm của các nhà nghiên cứu trong việc nâng cao hiệu suất chuyển đổi bằng cách cải thiện khả năng hấp thụ quang và tập trung các hạt tải. Trong đó, vật liệu dây nano Si (SiNW) không những thể hiện khả năng hấp thụ tuyệt vời mà còn cung cấp diện tích bề mặt lớn khi so sánh với vật liệu Si dạng khối hay màng mỏng. Vì vậy, sử dụng cấu trúc SiNW vào các pin mặt trời đã thu hút được sự quan tâm rất lớn của các nhà khoa học, các kỹ sư và các nhà phát triển công nghệ hướng tới khả năng nâng cao hiệu suất chuyển đổi và tiết kiệm chi phí sản suất khi so sánh với thế hệ pin mặt trời Si dạng khối và dạng màng [1,2]. Garnett và cộng sự đã nghiên cứu và đề xuất cấu trúc pin mặt trời sử dụng SiNW với mục đích là tạo được lớp tiếp giáp pn với diện tích lớn trên cơ sở cấu trúc lõi-vỏ. Tuy hiệu suất chuyển đổi của pin ban đầu đạt được có 0.5%, nhưng kết quả nghiên cứu đã mở ra hướng nghiên cứu mới về pin mặt trời [3]. Ko và cộng sự nghiên cứu phát triển pin mặt trời sử dụng SiNW dạng bất đối xứng. Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ số phản xạ của pin mặt trời dạng này tương đối thấp (4-5%) và hiệu suất chuyển đổi đạt được là gần 8% [4].

Mặc dù vậy, tất cả các nghiên cứu về pin mặt trời sử dụng cấu trúc SiNW thường đòi hỏi những quy trình xử lý bán dẫn khá đắt đỏ. Các quy trình khuếch tán nhiệt độ cao, ủ nhiệt của các điện cực, lắng đọng hóa học trong môi trường chân không cao và do đó sẽ dẫn đến tăng chi phí sản xuất của pin mặt trời. Vì vậy, pin mặt trời sử dụng cấu trúc lai kết hợp vật liệu SiNW và vật liệu hữu cơ đã và đang được nghiên cứu phát triển mạnh mẽ [5-7]. Chúng không chỉ yêu cầu nhiệt độ chế tạo thấp do đặc tính của vật liệu hữu cơ mà còn thực tế hóa khả năng giảm giá thành chế tạo bằng cách khai thác các loại vật liệu hữu cơ rẻ tiền và phong phú, hoàn toàn trái ngược với sự đắt đỏ của các thế hệ pin mặt trời chỉ sử dụng vật liệu Si [8, 9]. Ngoài ra, các pin mặt trời này có thể có ích cho các ứng dụng ở những nơi yêu cầu trọng lượng thấp, tính linh hoạt và khả năng thay thế cao [10, 11]. Hầu hết các báo cáo về pin mặt trời dựa trên nền tảng cấu trúc lai vô cơ/hữu

cơ với hiệu suất chuyển đổi cao sử dụng một lớp polyme dẫn mỏng là Poly(3,4-ethylene dioxythiophene): poly(styrene sulfonate) (PEDOT:PSS) bọc quanh các dây nano Si để hình thành các lớp tiếp giáp.

Gần đây, một số nghiên cứu đã được thực hiện để cải thiện khả năng làm việc ổn định với nhiệt độ, độ ẩm, giảm suy hao phẩm chất hóa học của vật liệu cũng như phân tán đồng đều lớp vật liệu polyme dẫn trên đế Si bằng cách sử dụng ống nano cácbon, fullerenes, graphene oxide [12-17]. Graphene có các đặc tính tuyệt vời như trở kháng thấp, độ truyền qua cao, tính chất cơ học tốt, sự ổn định nhiệt và hóa học cao. Ngoài ra, graphene có thể dễ dàng phân tán trong nước, kết hợp với nhiều loại vật liệu hữu cơ và/hoặc vô cơ trong dung dịch đồng thời có khả năng sản xuất quy mô lớn với giá thành thấp. Do đó, graphene có thể được sử dụng như một điện cực trong suốt, lớp vận chuyển điện tử, lớp vận chuyển lỗ trống, hoặc lớp tách electron/lỗ trống kết hợp với các polyme dẫn trong việc chế tạo pin mặt trời cấu trúc lai vô cơ/hữu cơ.

Trong nghiên cứu này, chúng chế tạo pin mặt trời hiệu suất cao dựa trên cấu trúc lai (SiNW/PEDOT:PSS/Gr). SiNW với chiều dài khác nhau là 125 nm, 400 nm, 800 nm và 2μm được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Sự ảnh hưởng của chiều dài SiNW đến cấu trúc và tính chất của pin mặt trời đã được nghiên cứu và khảo sát.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu

Đế silic loại n có chiều dày 525 µm, điện trở suất từ 1-10 Ω được cung cấp bởi công ty SEHOUNG Wafertech, Hàn Quốc. Acetone, iso-propanol, HF, H_2SO_4 (98%), HNO_3 (68%), H_2O_2, KOH, $AgNO_3$, được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Shantou Xilong, Trung Quốc.

Làm sạch đế silic

Trước khi tạo cấu trúc nano, các đế silic được làm sạch theo quy trình sau. Đầu tiên, đế silic được rung trong dung dịch acetone trong vòng 5 phút, rồi rung trong dung dịch iso-propanol trong vòng 5 phút để loại bỏ tất cả các tạp chất hữu cơ bám trên bề mặt silic. Tiếp theo, các chất hữu cơ dư thừa và các hạt bụi bẩn không mong muốn còn bám trên bề mặt silic bị loại bỏ bằng cách rung trong nước khử ion trong vòng 5 phút. Quy trình này được lặp lại 3 lần. Sau đó, các đế silic này được ngâm trong dung dịch piranha (H_2SO_4:H_2O_2 4:1) trong vòng 10 phút ở 140^{o}C để chắc chắn rằng các tạp chất hữu cơ bị loại bỏ hoàn toàn khỏi bề mặt silic. Cuối cùng, đế silic được rửa sạch bằng nước khử ion rồi sấy khô bằng khí N_2.

Chế tạo SiNW

Đế Si (loại N) ban đầu được cắt thành các mảnh có kích thước 1.5 x 1.5 cm được làm sạch lần lượt bằng Acetone, IPA, DI, dung dịch piranha (130^{o}C, 30 phút) và rửa sạch lại bằng DI để loại bỏ hết thành phần axit dư. Sau khi được làm sạch, đế Si được ngâm trong dung dịch HF (2%) trong thời gian 2 phút để loại bỏ lớp oxit trên bề mặt. Tiếp theo, đế Si được xử lý ăn mòn để tạo SiNW trong môi trường dung dịch bao gồm HF (4,6 M) và $AgNO_3$ (0,02 M) trong thời gian khác nhau là 1, 3, 6, …60 phút. Sau khi được chế tạo theo thời gian thiết kế, SiNW được ngâm trong môi trường nước khử ion 3-4 lần để loại bỏ thành phần axit dư. Cuối cùng, SiNW được chế tạo sẽ được ngâm trong dung dịch HNO_3/H_2O (1/1) để loại bỏ Ag còn dư.

Chế tạo pin mặt trời

Trước tiên, vật liệu Gr được chức năng hóa bề mặt trong hỗn hợp axit H_2SO_4:HNO_3 (3:1) ở nhiệt độ ở 70^{0}C trong 5 giờ để gắn nhóm chức COOH. Sau quá trình biến tính vật liệu Gr-COOH được phân tán vào nước khử ion (DI với nồng độ là 1mg/1ml bằng phương pháp rung siêu âm trong thời gian 45 phút và được bảo vệ trong môi trường nước mát để tạo các dung dịch Gr-COOH/DI. Sau khi được phân tán đồng đều, dung dịch trên được đưa vào PEDOT:PSS với nồng độ khác nhau là 0,5 theo khối lượng. Hỗn hợp bao gồm PEDOT:PSS/Gr với nồng độ khác nhau được khuấy trộn trong thời gian là 6 giờ để phân tán đồng đều Gr trong nền PEDOT:PSS. Hỗn hợp PEDOT:PSS/Gr sau đó được phủ lên trên bề mặt đế n-SiNWs bằng phương pháp quay phủ với điều kiện là 10 giây (2000 v/p) + 60 giây (6000 v/p). Sau khi được phủ PEDOT:PSS/Gr, đế n-SiNW/PEDOT:PSS/Gr được ủ nhiệt ở 140^{o}C, thời gian ủ là 30 phút, tốc độ nâng nhiệt và hạ nhiệt 2^{o}C/p trong môi trường khí bảo vệ (N_2) để tạo cấu trúc. Cuối cùng, các điện cực trước bằng vật liệu Ag chiều dày 250 nm và điện cực sau bằng vật liệu Al chiều dày 250 nm của pin mặt trời được chế tạo bằng phương pháp phún xạ.

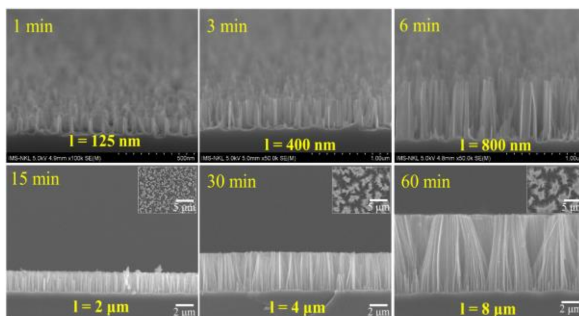
Các phép đo phân tích

Hình thái học của các mẫu được khảo sát bằng

kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM, Hitachi S4800). Phổ UV-VIS được sử dụng để đo độ truyền qua của màng PEDOT:PSS/Gr (Jasco V670). Đặc trưng J-V của pin mặt trời được đo bằng thiết bị Keithley 2400 dưới điều kiện chiếu sáng AM 1.5 G với mật độ 100 mW.cm^{-2}.

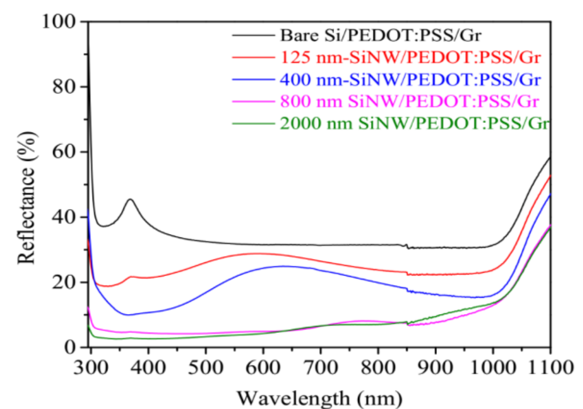
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi chỉ sử dụng dung dịch ăn mòn với một nồng độ cố định là HF 4.6M + $AgNO_3$ 0.02M và khảo sát sự ảnh hưởng của thời gian ăn mòn lên cấu trúc của SiNW hình thành trên bề mặt của đế Si. Ảnh SEM của SiNW được chế tạo trong cùng điều kiện (nhiệt độ, môi trường, v.v..) nhưng thay đổi thời gian ăn mòn được thể hiện ở Hình 1. Có thể thấy rằng, khi tăng thời gian ăn mòn từ 1 đến 60 phút thì độ dài của SiNW tăng lên. Ngoài sự thay đổi về chiều dài thì ta còn nhận thấy rằng với SiNW có chiều dài lớn hơn 800 nm sẽ có xu hướng tụ thành từng dám riêng lẻ chứ không xếp một cách thẳng hàng như thể hiện trên Hình 1. Sự tụ đám này có khả năng sẽ làm giảm khả năng xâm nhập của hỗn hợp dung dịch PEDOT:PSS/Gr khi chế tạo pin mặt trời. Tốc độ ăn mòn để hình thành SiNW bằng dung dịch ăn mòn chứa HF 4.6M + $AgNO_3$ 0.02M được xác định vào khoảng 133 nm/phút. Các kết quả nghiên cứu trên cho thấy rằng, độ dài của SiNW có thể kiểm soát bằng cách thay đổi thời gian ăn mòn. Kết quả nghiên cứu cũng là cơ sở để giải quyết câu hỏi đặt ra ở đây là SiNW có chiều dài là bao nhiêu sẽ là tối ưu cho việc chế tạo pin mặt trời cấu trúc SiNW/PEDOT:PSS/Gr có hiệu cao nhất.



Hình 1: SiNW được chế tạo theo thời gian khác nhau 1, 3, 6, 15, 30 và 60 phút trong hỗn hợp dung dịch HF 4,6 M + $AgNO_3$ 0,02 M.

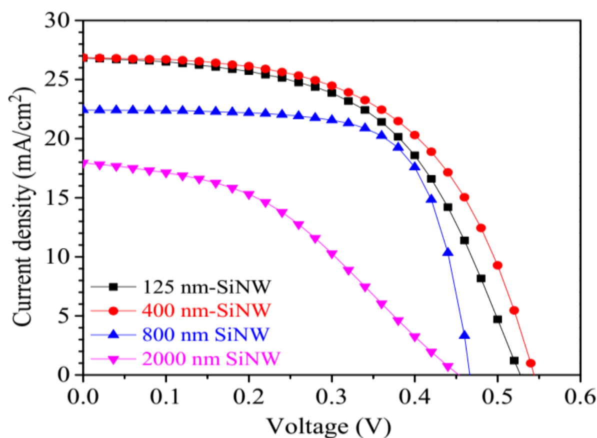
Ảnh hưởng của chiều dài SiNW đến hệ số phản xạ trong vùng phổ 300 ÷ 1100 nm của cấu trúc SiNW/PEDOT:PSS/Gr được thể hiện ở trên hình 2. Từ phổ trên ta thấy có sự chuyển tiếp rõ nét trong dải khoảng từ 1000 ÷ 1100 nm, đây chính là đặc trưng của Si [18]. Hệ số phản xạ giảm xuống khi so sánh giữa SiNW và đế Si phẳng (38%). Với SiNW có chiều dài 125 nm thì hệ số phản xạ xác định vào khoảng 25%. Khi chiều dài SiNW tăng lên 400 nm thì hệ số phản xạ giảm xuống còn 15%. Hệ số phản xạ của SiNW có chiều dài lớn hơn 800nm có sự thay đổi không đáng kể, hệ số phản xạ được xác định vào khoảng 5%. Như vậy, có thể thấy rằng SiNW càng dài thì hệ số phản xạ càng thấp. Nguyên nhân của hiện tượng này là do hiện tượng giam giữ và tương tác ánh sáng giữa các SiNW. Việc giảm hệ số phản xạ khi sử dụng SiNW sẽ là cơ sở để cải thiện hiệu suất chuyển đổi của pin mặt trời sử dụng cấu trúc lai SiNW/PEDOT:PSS/Gr.



Hình 2: Hệ số phản xạ của pin mặt trời cấu trúc SiNW/PEDOT:PSS/Gr với chiều dài SiNW khác nhau.

Để làm sáng tỏ ảnh hưởng của chiều dài SiNW đến tính chất của pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr, đặc trưng J-V đã được đo và thể hiện ở Hình 3. Từ kết quả đo ta có thể thấy rõ rằng hiệu suất chuyển đổi quang điện tăng và giảm theo xu hướng của EQE. Các thông số như dòng J_{sc}, thế V_{oc}, hệ số FF và hiệu suất η của pin mặt trời cấu trúc lai tăng lên với SiNW ngắn hơn 400 nm. Pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr với SiNW 400 nm với EQE cao nhất thì cho hiệu suất chuyển đổi quang điện tốt nhất là 8,16% và các thông số khác $J_{sc} \approx$ 26.86 mA cm^{-2}, $V_{oc} \approx$ 0,54 V, FF ≈ 56 %. Trong tất cả các thông số kể trên thì J_{sc} có liên quan mật thiết nhất đến EQE. Vì vậy, J_{sc} của pin mặt trời với SiNW 400 nm là do sự chuyển đổi các photon hấp thụ thành dòng hiệu quả trong dải 300 ÷ 1100 nm. Sự tăng lên của điện trở R_{sh} được cho là nguyên nhân dẫn đến thế V_{oc} tăng lên [6]. Pin mặt trời với SiNW 400 nm có điện trở R_{sh} (626,1 Ω/cm^2) lớn hơn nhiều so với các pin mặt trời dạng khác. Ngoài ra, thời gian sống của các hạt tải phụ (minority carrier) tăng lên cũng có thể là nguyên nhân dẫn tới tăng V_{oc} [6]. Pin mặt trời có SiNW ngắn có khả

năng giảm bớt sự tái hợp các hạt tải vì khoảng cách vận chuyển các hạt tải ngắn và vì vậy thời gian sống của các hạt tải phụ tăng lên. Khi chiều dài SiNW tăng lên đến 800 nm thì hiệu suất chuyển đổi của pin mặt trời giảm xuống. Nguyên nhân như đã được thảo luận ở phần trên đó là do sự tu đám của các SiNW đã làm cản trở sự hình thành lớp tiếp giáp p-n diện tích lớn và sự tái hợp hạt tải tăng lên do khoảng cách vận chuyển hạt tải tăng lên. Như vậy, đến đây ta có thể kết luận được rằng hiệu suất chuyển đổi quang điện của pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr có thể cải thiện khi sử dụng SiNW có chiều dài sao cho cân bằng được khả năng vận chuyển hạt tải và hiệu ứng giam giữ ánh sáng. Trong nghiên cứu này SiNW có chiều dài là 400 nm cho hiệu suất chuyển đổi tốt nhất khi tối ưu được khả năng vận chuyển hạt tải, duy trì được thời gian sống của các hạt tải phụ và giảm được sự tái hợp hạt tải do quãng đường vận chuyển ngắn.



Hình 3: Đặc trưng J-V của pin mặt trời theo chiều dài SiNW khác nhau.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã nghiên cứu chế tạo và khảo sát sự ảnh hưởng của một số điều kiện công nghệ đến tính chất của SiNW và pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr với một số kết luận thu được như sau:

- SiNW được chế tạo bằng dung dịch ăn mòn chứa HF 4.6M + $AgNO_3$ 0.02M, độ dài của SiNW có thể kiểm soát bằng cách thay đổi thời gian ăn mòn. Tốc độ ăn mòn được xác định vào khoảng 133 nm/phút.
- Hiệu suất chuyển đổi quang điện của pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr ảnh hưởng bởi chiều dài SiNW, hiệu suất tốt nhất đối với SiNW có chiều dài sao cho tối ưu hóa được khả năng vận chuyển hạt tải và hiệu ứng giam giữ ánh sáng. Chiều dài SiNW tối ưu để chế tạo pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr là 400 nm.
- Pin mặt trời SiNW/PEDOT:PSS/Gr với nồng độ 0.5 wt.% Gr và chiều dài SiNW 400 nm có hiệu suất chuyển đổi cao nhất là 8.16%.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.06-2018.34.

Tài liệu tham khảo

1. B. Z. Tian, X. L. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, et. al., Nature 449, 885 – 888 (2007).
2. G. B. Yuan, K. Aruda, S. Zhou, A. Levine, J. Xie, D. W. Wang, Angew. Chem. Int. Ed. 50, 2334 – 2338 (2011).
3. E. C. Garnett and P. Yang, J. Am. Chem. Soc. 130, 9224 (2008).
4. M.D. Ko, T. R., K. Kim, M. Meyyappan and C.K. Baek, Sci Rep. 5, 11646 (2015).
5. W. R. Wei, M. L. Tsai, S. T. Ho, S. H. Tai, Nano Lett. 13, 3658 −3663 (2013).
6. K. Sato, M. Dutta and N.Fukata, Nanoscale, 6, 6092–6101, (2014).
7. T. Song, S.T. Lee, B. Sun, Nano Energy 1, 654–673(2012).
8. G. Ma, R. Du, Y. Cai, C. Shen, X. Gao, Y. Zhang, F. Liu, Solar Energy Mater. Solar Cells. 193, 163-168 (2019).
9. M. Wright and A. Uddin, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 107, 87–111 (2012).
10. F. C. Krebs, T. D. Nielsen, J. Fyenbo, M. Wadstrom and M. S. Pedersen, Energy Environ. Sci. 3, 512–525 (2010).
11. K.T. Park, H.J. Kim, M.J. Park, J.H. Jeong, Sci Rep. 5, 12093 (2015).
12. D.Y. Khang. J. Phys D: Appl. Phys. 52 503002 (2019).
13. K. Uma, T. Subramani, H.J. Syu, T. C. Lin,and C.F. Lin, J. Appl. Phys. 117, 105102 (2015).
14. C.H. Huang, Z.Y. Chen, C.L. Chiu, T.T. Huang, H.F. Meng, P. Yu, ACS Appl. Mater. Interfaces. 1133, 29901-29909 (2019).
15. R. Bhujel and B. P. Swain, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 377, 012193 (2018).
16. M.L. Tsai,W.R. Wei, L. Tang, H.C. Chang, ACS Nano 10, 815−821, (2016).
17. M.L. Tsai, W.C. Tu, L. Tang, T.C. Wei, W.R. Wei, Nano Lett. 16, 309−313, (2016).
18. T. Yoshida, M. Sakai, and T. Tanabe, Mater. Trans., 45(7), 2018–2022, (2004).

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU SILIC CẤU TRÚC NANO ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG CHO PIN MẶT TRỜI CẤU TRÚC LAI HIỆU SUẤT CAO

Nguyễn Ngọc Anh[1], Ngô Thị Bắc [2], Nguyễn Thị Châm[1,3], Nguyễn Văn Hảo[2], Bùi Hùng Thắng[1], Nguyễn Văn Chúc[1], Phan Ngọc Minh[4], Phạm Văn Trình[1*]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam
[2]Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên
[3]Trường đ Đại ai học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội
[4]Học Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

*Email: trinhpv@ims.vast.vn

Tóm tắt:

Gần đây, nhiều cách tiếp cận đã được thực hiện để hạ thấp giá thành của pin mặt trời dựa trên nền tảng vật liệu Si, trong đó pin mặt trời Si sử dụng cấu trúc màng mỏng được phát triển là một giải pháp tiềm năng. Tuy nhiên, pin mặt trời Si cấu trúc màng mỏng lại có hiệu suất thấp hơn so với pin mặt trời dạng khối do khả năng hấp thụ quang bị hạn chế bởi chiều dày của lớp vật liệu. Gần đây, thế hệ pin mặt trời dựa trên nền tảng vật liệu cấu trúc nano đã và đang nhận được sự kỳ vọng và quan tâm của các nhà nghiên cứu trong việc nâng cao hiệu suất chuyển đổi bằng cách cải thiện khả năng hấp thụ quang và tập trung các hạt tải. Trong đó, vật liệu Si cấu trúc nano không những thể hiện khả năng hấp thụ tuyệt vời mà còn cung cấp diện tích bề mặt lớn khi so sánh với vật liệu Si dạng khối hay màng mỏng. Vì vậy, sử dụng Si cấu trúc nano vào các pin mặt trời đã thu hút được sự quan tâm rất lớn của các nhà khoa học, các kỹ sư và các nhà phát triển công nghệ hướng tới khả năng nâng cao hiệu suất chuyển đổi và tiết kiệm chi phí sản suất khi so sánh với thế hệ pin mặt trời Si dạng khối và dạng màng. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo vật liệu Si cấu trúc nano bao gồm các hố nano Si (Si nanoholes- SiNHs), Si cấu trúc dạng kim tự tháp (Si nanopyramid- SiNP) và dây nano Si (Si nanowire – SiNW). Vật liệu Si cấu trúc nano được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học. Cấu trúc của vật liệu được khảo sát hiển vi điện tử quét (SEM).

Từ khóa: cấu trúc, hệ số phản xạ, nano silic, ăn mòn hóa học.

GIỚI THIỆU

Từ trước đến nay, các nguồn nhiên liệu hóa thạch như than, dầu, khí đốt đã và đang được sử dụng như nguồn năng lượng truyền thống. Tuy nhiên, nguồn nhiên liệu này đang dần cạn kiệt vì hạn chế về số lượng và không thể tái tạo được. Không những thế, sản phẩm của chúng giải phóng một lượng lớn khí CO_2, là một trong những tác nhân chính gây nên sự nóng lên toàn cầu. Vì vậy, tìm ra những nguồn năng lượng mới để thay thế và giải quyết sự nóng lên toàn cầu đang nhận được rất nhiều sự quan tâm. Các nguồn năng lượng tự nhiên như năng lượng sinh khối, năng lượng gió, năng lượng biển, năng lượng mặt trời là những nguồn năng lượng có tiềm năng lớn cho việc thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch và đóng vai trò quan trọng trong nỗ lực giảm nguồn khí thải CO_2, tránh tác động xấu đến biến đổi khí hậu. Trong đó, năng lượng mặt trời được sử dụng rộng rãi và tiềm năng nhất. Hiện nay, pin mặt trời thương mại được nghiên cứu và chế tạo trên nền silic do có nguồn tài nguyên dồi dào (Si là nguyên tố phổ biến thứ 2 trên thế giới), dễ dàng chế tạo, không độc hại, có khả năng hoạt động bền bỉ trong thời gian dài[1-3]. Tuy nhiên, bề mặt silic phẳng có hệ số phản xạ ánh sáng cao nên hầu hết bức xạ mặt trời tới đều không được hấp thụ dẫn đến hiệu suất chuyển đổi năng lượng thấp. Do đó, các nhà khoa học đã tập trung nghiên cứu tìm ra các phương pháp làm giảm hệ số phản xạ của silic [4]. Trong đó, phương pháp tạo cấu trúc nano trên bề mặt silic được coi là một trong những phương pháp đầy hứa hẹn làm giảm hệ số phản xạ của silic [5-7]. Si cấu trúc nano làm tăng diện tích bề mặt dẫn đến giảm hệ số phản xạ, tăng khả năng hấp thụ ánh sáng, do đó tăng hiệu quả chuyển đổi năng lượng [8-11].

Thông thường có hai cách tạo cấu trúc nano silic là “từ trên xuống” và “từ dưới lên”. Nhiều phương pháp “từ dưới lên” đã được áp dụng để chế tạo dây nano silic như phương pháp lắng đọng pha hơi hóa học, epitaxy chùm phân tử,bốc bay nhiệt [12-14]. Tuy nhiên, các phương pháp này thường khó thực hiện do cần có các hệ thiết

bị phức tạp, đắt tiền, và chi phí vận hành đắt đỏ. Đối với phương pháp "từ trên xuống", có 3 phương pháp thường được sử dụng là: phương pháp quang khắc, ăn mòn khô (RIE) và ăn mòn ướt hay còn gọi là ăn mòn hóa học (WCE) [15-18].

Trong đó, phương pháp quang khắc và ăn mòn khô thường tốn thời gian và chi phí đắt đỏ. Còn phương pháp ăn mòn ướt thì đơn giản, ít tốn thời gian, dễ thực hiện ngay ở nhiệt độ phòng. Không những thế, phương pháp ăn mòn hóa học dễ dàng chế tạo được số lượng lớn với cấu trúc đồng đều, phù hợp trong quy mô sản xuất công nghiệp.

Do đó, trong báo cáo này chúng tôi trình bày quy trình chế tạo các cấu trúc silic nano: SiNH, SiNP, SiNW bằng phương pháp ăn mòn hóa học và khảo sát ảnh hưởng của các dạng hình thái cấu trúc đến tính chất của chúng.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu

Đế silic loại n có chiều dày 525 µm, điện trở suất từ 1-10 Ω được cung cấp bởi Công ty SEHOUNG Wafertech, Hàn Quốc. Acetone, iso-propanol, HF, H_2SO_4 (98%), HNO_3 (68%), H_2O_2, KOH, $AgNO_3$, được cung cấp bởi Công ty hóa chất Shantou Xilong, Trung Quốc.

Làm sạch đế silic

Trước khi tạo cấu trúc nano, các đế silic được làm sạch theo quy trình sau. Đầu tiên, đế silic được rung trong dung dịch acetone trong vòng 5 phút, rồi rung trong dung dịch iso-propanol trong vòng 5 phút để loại bỏ tất cả các tạp chất hữu cơ bám trên bề mặt silic. Tiếp theo, các chất hữu cơ dư thừa và các hạt bụi bẩn không mong muốn còn bám trên bề mặt silic bị loại bỏ bằng cách rung trong nước khử ion trong vòng 5 phút. Quy trình này được lặp lại 3 lần. Sau đó, các đế silic này được ngâm trong dung dịch piranha (H_2SO_4:H_2O_2 4:1) trong vòng 10 phút ở 140^{o}C để chắc chắn rằng các tạp chất hữu cơ bị loại bỏ hoàn toàn khỏi bề mặt silic. Cuối cùng, đế silic được rửa sạch bằng nước khử ion rồi sấy khô bằng khí N_2.

Chế tạo SiNW

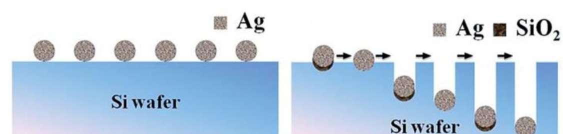
Silic cấu trúc dây nano được chế tạo theo quy trình ăn mòn một bước. Đầu tiên, đế silic được ngâm trong dung dịch axit HF 5%, trong vòng 1 phút để loại bỏ lớp ôxít SiO_2 trên bề mặt. Sau đó, ngâm trong dung dịch ăn mòn chứa hỗn hợp HF (4.6M)/ $AgNO_3$ (0.02M) trong vòng 7 phút. Kết thúc quá trình ăn mòn, SiNW được làm sạch bằng dung dịch HF 5% để loại bỏ các hạt Ag và SiO_2 xuất hiện sau qua trình ăn mòn, rồi được rửa sạch bằng nước khử ion nhiều lần và sấy khô bằng khí N_2.



Hình 1: Quy trình chế tạo SiNW [19]

Chế tạo SiNH

Silic cấu trúc hố nano được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hai giai đoạn. Trước khi ăn mòn, đế silic được ngâm vào dung dịch HF 5% trong vòng 1 phút để loại bỏ lớp ôxít SiO_2 trên bề mặt. Giai đoạn một, nhúng đế silic này vào dung dịch chứa 18ml HF/ 0.19g $AgNO_3$ trong vài giây, để gắn các hạt nano Ag lên bề mặt đế silic. Giai đoạn hai được tiến hành ngay sau đó, đế silic có gắn các hạt nano bạc được ngâm trong dung dịch ăn mòn chứa 37ml HF/ 3ml H_2O_2 trong vòng 45 giây. Trong giai đoạn này, các hố nano silic được hình thành thẳng đứng theo hướng tinh thể Si (100). Sau đó, SiNH được ngâm trong dung dịch axit HNO_3 và HF loãng trong 10 phút để loại bỏ các hạt nano Ag và SiO_2 còn dư sau quá trình ăn mòn. Cuối cùng được rửa sạch bằng nước khử ion nhiều lần và sấy khô bằng khí N_2.



Hình 2: Quy trình chế tạo SiNH [19]

Chế tạo SiNP

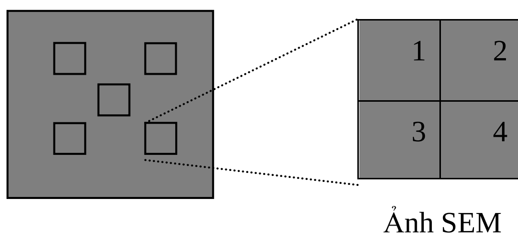
Silic cấu trúc tam giác nano được chế tạo bằng phương pháp ăn mòn hóa học sử dụng hỗn hợp KOH/iso-propanol [20]. Trước tiên, đế silic được làm sạch lớp SiO2 bằng cách ngâm trong dung dịch HF 5% trong vòng 1 phút. Sau đó ngâm trong dung dịch ăn mòn chứa hỗn hợp 2g KOH/ 5ml iso-propanol ở 80^{o}C trong vòng 35 phút. Sau khi quá trình ăn mòn kết thúc, SiNP được làm sạch bằng nước khử ion nhiều lần rồi sấy khô bằng khí N_2.

Các phép đo phân tích

Cấu trúc hình thái học của các cấu trúc nano được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FESEM, Hitachi S4800).

Cách tính diện tích bề mặt của các cấu trúc nano silic:

Cấu trúc hình thái học bề mặt của đế silic cấu trúc nano được đo ở 5 vị trí khác nhau nhằm khảo sát sự phân bố đồng đều về cấu trúc hình thái học đế silic: bên trái phía trên, bên trái phía dưới, bên phải phía trên, bên phải phía dưới và vị trí trung tâm đế silic.



Diện tích bề mặt đo tại 1 vị trí được xác định bằng cách chia vị trí đó thành 4 vùng nhỏ với kích thước 500x500 nm, sau đó tính diện tích bề mặt của từng vùng nhỏ này. Cuối cùng diện tích bề mặt của đế silic được tính bằng cách lấy trung bình cộng diện tích bề mặt của tất cả các vị trí này.

Diện tích bề mặt của đế silic cấu trúc dây nano

Từ ảnh SEM ta có thể coi dây silic nano có hình trụ tròn với đường kính từ 20-50nm và chiều dài trung bình 1.34 µm. Với dây có đường kính 20nm thì diện tích xung quanh của 1 dây nano silic là:

$S_{dây} = 3.14x(10x10^{-9})^2 + 2x3.14x10x10^{-9}x1.34.10^{-6} = 6.28x10^{-16} + 8.41x10^{-14}$ (m^2).

Diện tích đáy phẳng của 1 dây nano silic là: $S_{đáy}= 3.14x(10x10^{-9})^2 = 3.14x10^{-16}$ (m^2).

Ta thấy, 1 dây silic cấu trúc nano có diện tích gấp: $S_{dây}/S_{đáy}$= 269 lần so với cấu trúc phẳng.

Mà đế silic kích thước 1x1 cm chứa: $10^{-4}/(3.14x10^{-16})= 3.18x10^{11}$ dây Silic nano.

Vậy tổng diện tích SiNW tăng gấp : $269x3.18x10^{11} = 8.55x10^{13}$ lần so với diện tích đế silic phẳng

Diện tích bề mặt của đế silic cấu trúc hố nano

Từ ảnh SEM ta có thể thấy các hố nano silic với đường kính từ 20-70nm và chiều dài trung bình 0.64 µm.

Với hố nano có đường kính 40nm, chiều dài 0.64 µm thì diện tích xung quanh của 1 hố nano silic là: $S_{hố} = 3.14x(20x10^{-9})^2 + 2x3.14x20x10^{-9}x0.64x10^{-6}$ (m^2).

Diện tích đáy của hố nano silic là: $S_{đáy}$=$3.14x(20x10^{-9})^2$ (m^2).

Ta thấy 1 hố silic cấu trúc nano có diện tích gấp: $S_{hố}/S_{đáy}$ = 65 lần so với cấu trúc phẳng. Từ ảnh SEM có thể thống kê được, với kích thước 500x500nm phẳng có chứa khoảng 135 hố nano silic. Do đó, đế silic kích thước 1x1 cm có chứa: $5.4x10^{10}$ hố nano silic. Vậy tổng diện tích SiNH tăng: $65x5.4x10^{10}$ =$3.5x10^{12}$ lần so với diện tích đế phẳng.

Diện tích bề mặt của đế silic cấu trúc kim tự tháp nano

Từ ảnh SEM ta thấy các silic cấu trúc kim tự tháp nano có kích thước từ: 100nm – 2.5 µm và chiều cao từ: 100nm – 2.5µm. Với kim tự tháp nano silic kích thước đáy 1x1 µm, cao 1 µm thì diện tích xung quanh là:

S_{xq}= 4x1/2(1x 1.118)= $2.236x10^{-12}$ (m^2).

Diện tích đáy là: $S_{đáy}$=10^{-12} (m^2).

Ta thấy, 1 kim tự tháp nano silic có diện tích gấp: $2.236x10^{-12}/10^{-12}$= 2.236 lần so với cấu trúc phẳng. Mà 1 đế silic kích thước 1x1 cm chứa: $10^{-4}/10^{-12}$ =10^8 kim tự tháp nano silic. Vậy tổng diện tích SiNP tăng: $2.24x10^8$ lần so với diện tích đế silic phẳng

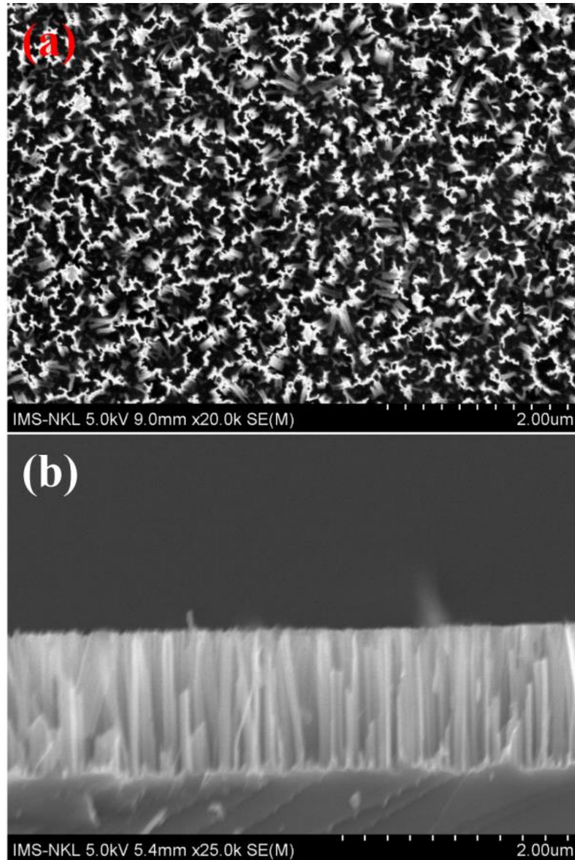
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Cấu trúc hình thái học của silic cấu trúc nano

Silic cấu trúc dây nano

Hình 3 (a), (b) cho thấy cấu trúc hình thái học bề mặt và mặt cắt của các dây silic cấu trúc nano được khảo sát bằng kỹ thuật SEM. Hình 3 (a) cho thấy các dây nano silic chế tạo được xuất hiện trên toàn bộ bề mặt đế silic. Các dây nano silic có chiều dài tương đối đồng đều, khoảng 1,34 µm, như được thể hiện trong hình 3 (b). Một số dây nano silic tụ lại với nhau do có chiều dài lớn tạo thành các mảng

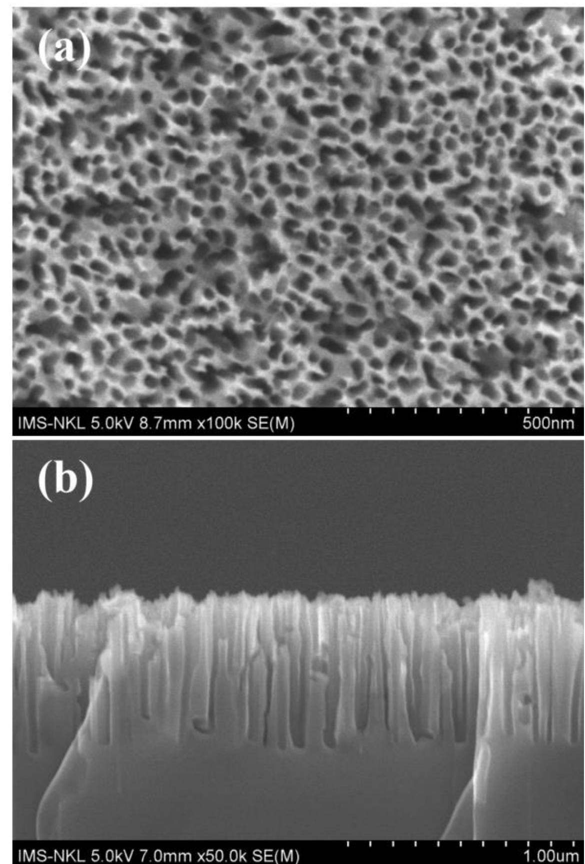
SiNW. Ngoài ra, khoảng cách giữa các dây nano silic khác nhau, do trong quá trình ăn mòn, các hạt nano Ag tụ lại với nhau ở một số vị trí dẫn đến diện tích Si bị ăn mòn lớn, nên khoảng cách giữa các dây nano silic tăng lên so với các vị trí không có các đám hạt nano Ag. Bên cạnh đó, không thấy sự hiện diện của các hạt nano Ag trên bề mặt SiNW, chứng tỏ các hạt nano Ag đã bị loại bỏ hoàn toàn sau quá trình ăn mòn. Với dây nano silic đường kính 20nm, dài 1.34 µm , kết quả tính toán cho thấy diện tích bề mặt của Silic cấu trúc dây nano tăng gấp ~ $8.5x10^{13}$ lần so với đế silic phẳng.



Hình 3: Cấu trúc hình thái học của SiNW (a) bề mặt của SiNW, (b) mặt cắt của SiNW.

Silic cấu trúc hố nano

Kết quả cho thấy các hố nano xuất hiện với mật độ cao trên toàn bộ bề mặt đế silic. Các hố nano có kích thước với đường kính trung bình từ 0.02-0.07µm, chiều dài từ 0.62 - 0.66 µm. Bằng tính toán thống kê, mật độ và diện tích bề mặt của SiNH được thể hiện trong bảng 1. Hình 4 cho thấy cấu trúc hình thái học bề mặt và mặt cắt của các hố silic cấu trúc nano được khảo sát bằng kỹ thuật SEM. Kết quả cho thấy, SiNH có mật độ và diện tích bề mặt cao hơn SiNW do có sự khác nhau trong phương pháp ăn mòn. Đối với SiNH, các hạt nano Ag được phân bố ngẫu nhiên trên bề mặt đế silic trước khi ăn mòn. Trong khi đó, quá trình gắn các hạt nano Ag lên bề mặt silic và ăn mòn bằng HF xảy ra đồng thời và liên tục khi tạo cấu trúc dây nano. Hơn nữa, thời gian ăn mòn SiNW dài hơn so với ăn mòn SiNH nên khoảng cách giữa các SiNW lớn hơn so với SiNH, dẫn đến mật độ SiNW thấp hơn. Từ bảng 1 ta thấy, SiNH chứa các hố silic nano đường kính 0.04 µm có diện tích bề mặt tăng lên tới ~$3.5x10^{12}$ lần so với đế silic phẳng.



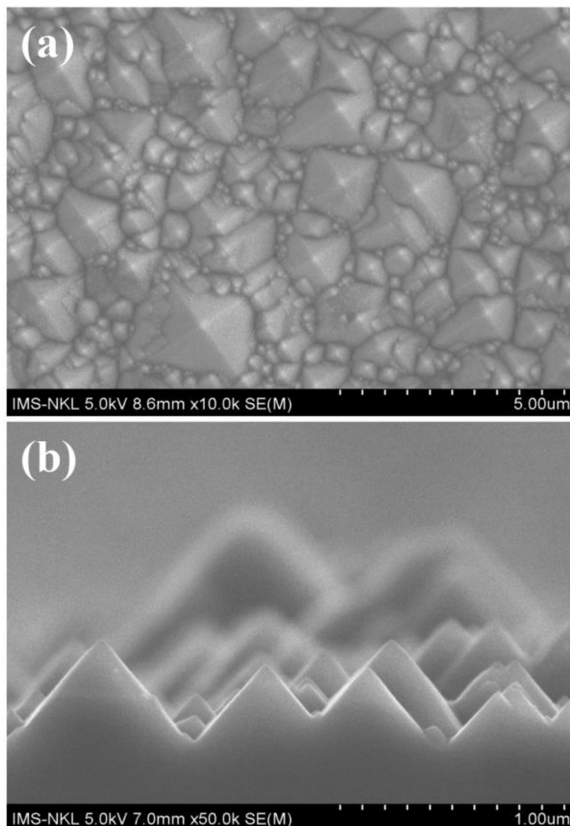
Hình 4: Cấu trúc hình thái học của SiNH (a) bề mặt của SiNH, (b) mặt cắt của SiNH.

Bảng 1: Mật độ và diện tích bề mặt của SiNH, kích thước đế 1cm x 1cm.

Độ dài (µm)	Đường kính TB (µm)	Mật độ $x10^{10}cm^{-2}$	Diện tích bề mặt (cm^2)
0.64±0.02	0.021	8.23	34.07±1.03
0.64±0.02	0.03	6.01	37.23±1.13
0.64±0.02	0.041	5.3	43.7±1.33
0.64±0.02	0.049	3.26	33.75±1.01
0.64±0.02	0.062	2.4	29.93±0.9
0.64±0.02	0.071	1.88	26.45±0.82

Silic cấu trúc nano tam giác

Hình 5 cho thấy cấu trúc hình thái học bề mặt và mặt cắt của các tam giác silic cấu trúc nano được khảo sát bằng kỹ thuật SEM. Kết quả cho thấy SiNP đã được chế tạo thành công, toàn bộ bề mặt đế silic được bao phủ bởi các SiNP với các kích thước khác nhau từ 0.1 - 2.5 µm. Các SiNP lớn được bao quanh bởi các SiNP nhỏ hơn và có mật độ thấp hơn so với các SiNP kích thước nhỏ. Với silic cấu trúc nano kim tự tháp kích thước 1 x 1 µm, kết quả tính toán cho thấy diện tích bề mặt của silic cấu trúc kim tự tháp nano tăng gấp 2.24 x 10^8 lần so với đế silic phẳng.



Hình 5: Cấu trúc hình thái học của SiNP (a) bề mặt của SiNP, (b) mặt cắt SiNP.

KẾT LUẬN

Silic cấu trúc dây nano, hố nano và kim tự tháp nano đã được chế tạo thành công. Kết quả cho thấy các cấu trúc silic nano làm tăng diện tích bề mặt của đế silic. Trong đó, đế silic cấu trúc dây nano có diện tích bề mặt tăng gấp 8.5x10^{13} lần, hố nano tăng 3.5x10^{12} lần và kim tự tháp nano tăng 2.24x10^8 lần so với đế silic phẳng, mở ra tiềm năng ứng dụng lớn làm tăng hiệu suất chuyển đổi năng lượng của pin mặt trời.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong đề tài mã số ĐLTE00.03/19-20.

Tài liệu tham khảo

1. J. Zhang, Y. F. Zhang, F. T. Zhang, B. Q. Sun, Appl. Phys. Lett, 102, 013501 (2013).
2. S. Thiyagu, C. C. Hsueh, C. T. Liu, et al., Nanoscale, *6*, 3361–3366 (2014).
3. A. J. Baca, K. J. Yu, J. L. Xiao, et al., Energy Environ. Sci, *3*, 208–211 (2010).
4. P. Campbell and M. A. Green, J. Appl. Phys, 62, 243– 249 (1987).
5. M. K. Sahoo, P. Kale, J. Materiomics, 5(1), 34-48 (2019).
6. S. Kato, Y. Kurokawa, K. Gotoh and T. Soga, Appl. Sci. 9(5), 818 (2019).
7. J. Chen, T. Subramani, W. Jevasuwan, Ken C Pradel, N. Fukata, Nanotechnology 30, 344001 (2019).
8. R. Venkatesan, J. Mayandi, J.M. Pearce, V. Venkatachalapathy, J Mater Sci: Mater Electron 30, 8676 (2019).
9. W. Chen and P. R. Cabarrocas, Nanotechnology 30, 194002 (2019).
10. J. Chen, T. Subramani, W. Jevasuwan, K. Dai, K. Shinotsuka, Nano Energy, 56, 604-611 (2019).
11. E. Garnett and P. Yang, Nano Lett. 10 1082–7 (2010).
12. R. L. Latu, C. Mouchet, C. Cayron, et al., J. Nanopart. Res. 10 1287–91 (2008).
13. H. Pan H, S. Lim, C. Poh, et al. Nanotechnology 16 417–21 (2005).
14. S. K. Srivastava, P. K. Singh, V. N. Singh, et al., Physica E 41 1545–9 (2009).
15. J. Mart and R. Garcia. Nanotechnology 21 245301 (2010).
16. Y. Q. Fu, A. Colli, A. Fasoli, et al., Vac. Sci. Technol. B 27 1520–6 (2009).
17. K. Q. Peng, Y. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, Adv. Mater. 14 1164–7 (2002).
18. P. K. Peng, Y. J. Yan, S. P. Gao, J. Zhu, Adv. Funct. Mater. 13 127–32 (2003).
19. T. Subramani, S. Hong-Jhang, H. Chen-Chih, et al., RSC Advances, 5, 13224 – 13233 (2015).
20. Y. Wang, R. Luo, J. Ma, S.Q. Man,. Proceedings of the 5th International Conference on Advanced Engineering Materials and Technology, August 22-23 (2015).

MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF p-TYPE ZnO THIN FILMS DOPED WITH Ag FOR THERMOELECTRIC APPLICATIONS

Vu Viet Doanh[1,2], Le Hai Dang[2], Trinh Quang Thong[3]*

[1]Faculty of Phamacy, Hanoi University of Business and Technology, 124 Vinh Tuy Str., Hai Ba Trung Distr., Hanoi;
[2]Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Eduction, 136 Xuan Thuy Rd., Cau Giay Distr., Hanoi;
[3]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Rd., Hai Ba Trung Distr., Hanoi

*Email: thong.trinhquang@hust.edu.vn

Abstract:

In this work, we report out study of zinc oxide (ZnO) thin films doped with silver (Ag) as p-type material which were deposited on the Corning 1737F glass substrate using the solutions derived by sol-gel method. Effect of Ag doping on structural, surface morphology, optical and electrical properties were studied. X-ray diffraction (XRD) analysis showed that both the undoped and doped ZnO thin films are polycrystalline in nature with (002) preferred orientation. The SEM images show the grown films composed with nanoparticles with sizes of about 30 to 50 nm. Doping result was verified by measurements of EDX to check compound elements, Hall effect for basic electric parameters, and UV-VIS to disclose the ban gap value. In this circumstance, the EDX measurement revealed that the doping ratio of Ag in ZnO was as expected. Besides, the films carrier concentration was about $10^{17}cm^{-3}$, the resistivitywas from 54 to 260Ω.cm. Especially, the band gap values were between 3.16 to 3.18 eV for doping concentration of Ag from 1 to 3 mol. at % compared to that of 3.20 eV for ZnO films at room temperature. These results confirmed the success of Ag doping into ZnO matrix. The transport property of Ag-doped films also confirms the material nature throughout the characteristics including temperature dependence of electrical conductivity and Seebeck coefficient. In general, there was a clear change in material nature of ZnO films from n- to p-type with acceptable electrical property for thermoelectric applications.

Key word: p-type ZnO Thin films, Sol-gel, SEM, Hall effect measurement, UV-VIS, Seebeck coefficient.

INTRODUCTION

As a compound widely studied for a long time [1], zinc oxide (ZnO) has become day-to-day an important material for the current industry owing to the useful applications in fabricating the electric, opto-electric and also thermoelectric devices [2-8]. Basically, ZnO is intrinsically an n-type material in nature with electrons as main carriers for thermal and electrical conductivities [2-4, 9]. For many applications, it also requires p-type material in order to make a completed device. However, the possibility of converting the electrical properties of ZnO from n- to p-type by doping with appropriate elements still seems being an opened work [9-11]. In this situation, several research groups have achievedp-type conduction in the ZnO films using various elements which may be Li, Na and K of group IA[11, 12], N, Sb and As of group VA [13 -16], Cu and Ag of group IB [17-22]. In this circumstance, group IA elements tend to occupy interstitial sites rather than substitutional ones because they haveshallower acceptor level compared to those of the groupV. Among the elements of groupV,Sb is most suitable because itssize is similar to Znthat can avoid the lattice strain problem. When combined with the specific conditions people could suppress the formation ofnative defects, namely oxygen vacancies and zinc interstitials that is advantage to form acceptor levels. For group-IB elements,theoretical studies have suggested that those ones are promising based on its size and energy level [18].

Several methods have been used to fabricate doped ZnO films such as RF sputtering, pulsed laser deposition (PLD), E-beam evaporation, as well aswet deposition via sol-gel reaction [22-26]. In comparison to the other deposition techniques, sol-gel based method shows the advantages considered suitable for the limited research conditions that are low cost, simplicity, convenient for compositional control during the synthesis process, lower crystallization temperature and easy for coating by differenttechniques [26]. That is reason why sol-gel method was selected to synthesize the solutionfor making Ag-doped ZnO films in our

study. The microstructure, electrical and optical properties of Ag doped p-type ZnO thin films were measured and investigated.

EXPERIMENTAL METHODS

The sol-gel based solutions of pure and Ag-doped ZnO were prepared by a synthesis procedure as follows. Firstly,z inc acetate dehydrate, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, and silver nitrate, $AgNO_3$, were mixed with appropriate ratio and simultaneously dissolved in 2-methoxyethanol, $C_3H_8O_2$, or 2-ME by magnetic stirring. The doping concentrations of Ag in ZnO were 1, 2, 3 mol. at %. In our experiments, ethylene glycol, $C_2H_6O_2$, and ethanolamine, C_2H_7ON, or MEA were used as stabilizer and additive for the reaction, respectively. The obtained homogeneous solutions were used to make films on the cleaned Corning 1737F glass substrates using dip-coating techniques. The dippingprocedure was maintained with speed of 20 mm/min. Before and after each dipping process, the bare substrate and those coated with films were pre-heated at 250 °C. The dipping-heating process was repeated several times to obtain the films with desired thickness. After multiple coatings, the pure and Ag-doped ZnO thin films were annealed in furnace at 550 °C in 2 hours.

The crystal structure was determined by X-ray diffraction (XRD) (Cu-Kα, Siemen D5005 Brucker, λ = 1.54056 Å). All films are analysed by SEM techniques (Hitachi S-4800) in order to study their surface morphology and roughness. The elemental composition was investigated by the Jeol SM-6510LV device equipped with a wavelength dispersive X-ray spectroscopy (WDS) microanalysis at 10 kV. The electrical properties at room temperature of the samples were measured by Lakeshore 7607 Hall equipment. The band gap value of materialwere determined by Cary-5000 UV-Vis-NIR device.

RESULTS AND DISCUSSION

The result of XRD analysis of pure and Ag-doped thin films is presented in Fig. 1 showing the peaks of standard ZnO (JCPDS Card No. S6-314). For all films, diffraction peaks at (100), (002) and (101) planes are observed. The spectra reveal that the films have the typically polycrystalline structure of hexagonal wurtzite. In the XRD pattern, the strong peak along (002) direction confirms that pure and doped ZnO films are well crystallized. The crystallites are oriented prior to c-axes normal to the deposition substrate plane for pure and small doped ZnO films, but not really for the samples doped with 3 at % Ag. Additionally, the typical peaks of doped films are shifted a little bit compared to those of pure ZnO films. These phenomena demonstrate the lattice strain due to the replacement of larger size of Ag^{1+} ions (about 1.15 nm) for Zn^{2+} ones (just 0.74 nm). The calculated results using Debye-Scherre formula for diffraction peak (002) provide the average particle size of the films in range from 30 to 40 nm.

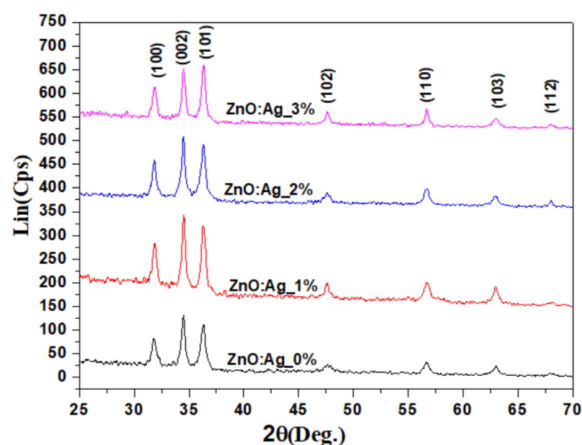


Fig. 1: XRD patterns of pure and Ag-doped ZnO thin films.

The surface morphology of fabricated films obtained from SEM measurement is shown in Fig. 2. It can be seen that all the films are composed of uniform nanosized grains. The average grain size isdetermined in the range of 40 to 50 nm and exhibit obvious polycrystalline nature. The grain size gradually developed that is proportional to doping amount. All films showed a uniformly distributed like spherical shaped grains and compactly packed grains distributed over the film surface. In general, the surface morphology of the ZnO films seems to be influenced by the Ag doping. The pureZnO films exhibitthe smooth surface consisting of small spherical particles. Whereas, the Ag doped ZnO thin films revealed different morphologies of the surface grains, which depend on the Ag concentration. The average particle sizes increased with increasingthe percentage of dopant concentration. This is consistent with the result obtained by microstructure investigation shown in Fig. 1. Few sharp columns appearing on the surface of the film may due to the reunion and growthof grains during the annealing process.

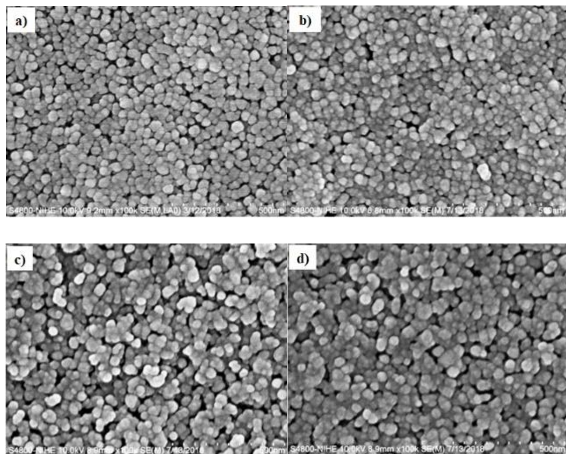
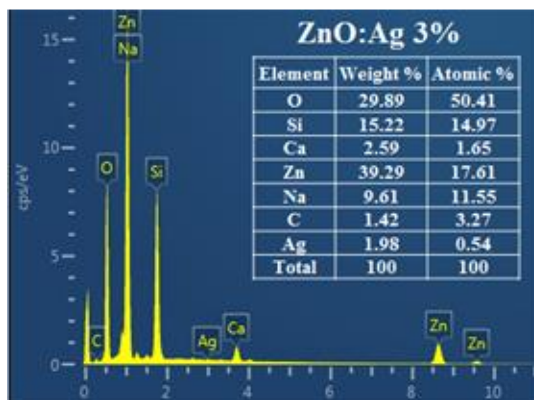


Fig. 2: SEM surface micrographs of pure ZnO films (a) and those ones doped with Ag as 1 mol at % (b), 2 mol at % (c) and 3 mol at % (d) .

The examination of chemical composition of Ag-doped films disclosed the amount of Ag in doped films as 1.05, 1.96 and 2.95 mol. at % corresponding to the desired concentrations. A typical measurement result of ZnO film doped with 3 mol. Ag at % is illustrated in Fig. 3. Obviously, the obtained results are relatively agreement with the initially calculated amount of main chemicals for the reactions.



Element	Weight %	Atomic %
O	29.89	50.41
Si	15.22	14.97
Ca	2.59	1.65
Zn	39.29	17.61
Na	9.61	11.55
C	1.42	3.27
Ag	1.98	0.54
Total	100	100

Fig. 3: EDX spectroscopy of ZnO and Ag-doped ZnO thin films.

The UV-Vis absorption spectrum of pure and Ag doped ZnO thinfilms are shown in Fig. 3. All samples have sharp absorption peaks at around 370 nm in ultraviolet region which represent intrinsic absorption peaks of ZnO. The absorptionis increased by the increase in Ag doping. From the enlarge area of the absorption bandedges in the inset, it can be seen that the absorption band edge is shifted to long wavelength when Ag doping concentration increases. The shift demonstrates the decrease in the band gap of ZnO with the increase in the Ag doping concentration. Namely, the values of this parameter for Ag-doped ZnO films are between 3.18down to 3.16 eV, smaller than that of pure ZnO film as 3.20 eV. The cause ismainly due to the formation of impurity levels inthe mid-gap region. This result can be considered an additional proof of the substitution of Ag^{1+} for Zn^{2+}site in the crystal structure of ZnO. Additionally, the decrease of bandgap would partially cause theincrease of carrier concentration in conductive band leading to improvement the electrical conductivity.

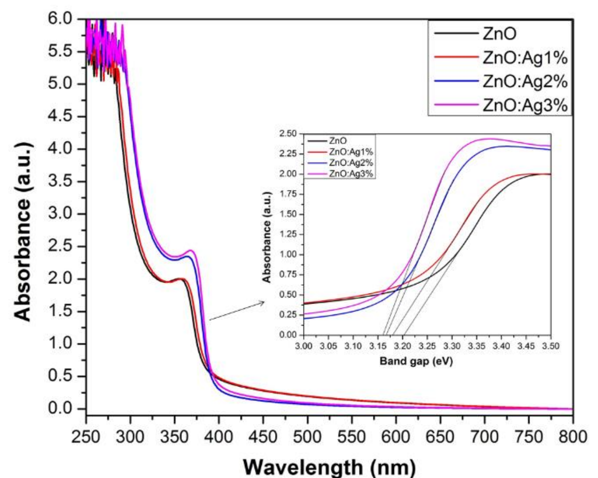


Fig. 4: UV-Vis spectrum of pure and Ag-doped ZnO thin films (the inset is Tauc's plotfor determination of band gap).

The basic electrical properties of Ag doped ZnO thin films are indicated in Table 1. In this circumstance, the substitution of Ag^{1+} ions for Zn^{2+}can easily produce hole to create a shallow acceptor level above the valence band therefore responsible for p-type conductivity when compared to the case of Cu doping [17].

Table 1: Electrical properties at room temperature of Ag-doped ZnOfilms

ZnO:Ag films	Resistivity (Ω.cm)	Carrier concentration (cm^{-3})	Mobility (cm^2/Vs)
1%	260	$1.8x10^{15}$	19.8
2%	145	$7.0x10^{16}$	12.6
3%	54	$1.5x10^{17}$	9.3

For ZnO films doped with 1 mol Ag at %, it shows semi-insulator behavior with a low carrier concentration and high resistivity. When the percentage of Ag is increased the hole concentration raised significantly resulting in the decrease in resistivity. The resistivity, hole

concentration, and carrier mobility of p-type Ag-doped ZnO films are measured as 260, 145, and 54 Ω.cm, 1.8×10^{15}, 7.0×10^{16} and 1.5×10^{17} cm^{-3}, 19.8, 12.6, and 9.3 cm^2/Vs corresponding to Ag contents as 1, 2, and 3 mol. at %, respectively.

The temperature dependence of the electrical conductivity (σ) for doped ZnO films is shown in Fig. 5. The positive temperature dependence indicatesa semiconductor behavior. The absolute values of this property depend on the doping percentage that they are proportional to the hole concentration as pointed out in the results of Hall measurement.

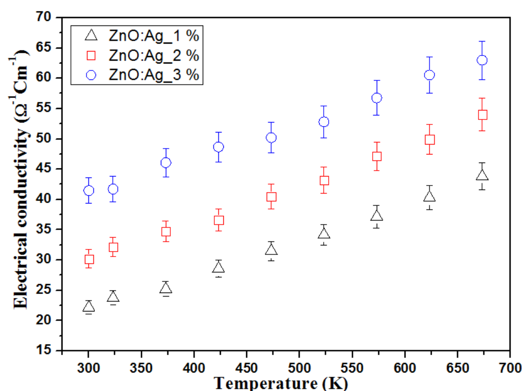


Fig. 5: Temperature dependence of electrical conductivity for Ag-doped ZnO films.

The behavior of Seebeck coefficient (*S*) as a functionof temperature is displayed in Fig. 6. The positive value of S indicates that all Ag-doped ZnO films are p-type conductive.

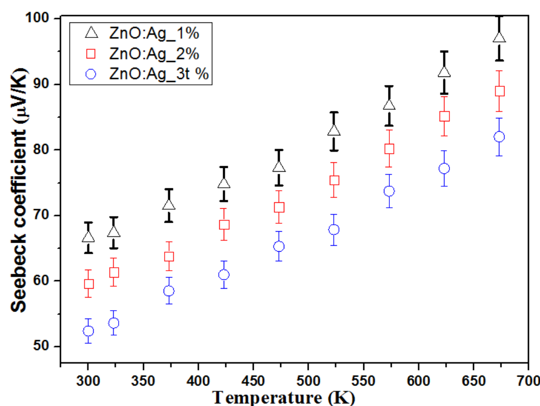


Fig. 6: Temperature dependence of Seebeck coefficient for Ag-doped ZnO films.

The value of Seebeck coefficient increases with increasing temperature. It is also noted that *S* is inversely proportional to $\sigma$for most of n-type materials. It is because the better electrical conductivity tends to make rapidly the balance of temperatures between two ends of measurement due to the thermal conductivity of electrons. However, on the contrary, the Seebeck coefficients of Ag-doped films increase with the increasing of doped Ag content. It is attributed by the increase in phononscattering due to the larger size of Ag ions who are present in crystalline structure of ZnO. Besides, the low formation energy of Ag for substitution, the defect band with small effective mass formed inside and the narrow band gap of ZnOare considered a convenient condition for improving the transport properties with increased Ag content.

CONCLUSION

In this work, a study of Ag-doped ZnO thin films deposited by sol–gel dip coating technique as p-type materials were implemented. A doping range for Ag contents is in range from 1 to 3 mol. at%. As revealed by XRD measurements both pure and Ag-doped ZnO films have wurtzite crystal structure and their preferential crystallographic orientation can be modified by increasing the dopant concentration. The introduce of dopants affected the grain sizes and shapes. The EDX spectra confirmed that the dopant concentrations are present in the fabricated films as expected. The electrical properties of all films were investigated by a combination of measurements of Hall effect, Seebeck effect and sheet resistance. Obvious p-type behavior was observed for allAg-doped ZnO films with promising electrical properties among which the hole concentration reaches an impression value of about 10^{17} cm^{-3}. The obtained results of the electrical properties suggested that more Ag content could be introduced into ZnO structure contributing more improvements of transport characteristics for TE applications.

Acknowledgement

This work has been supported by the Vietnam's National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED), Ministry of Science and Technology (MOST) under the project grant, No. 103.02-2017.304.

References

1. C.W. Bunn, Proc. Phys.Soc., 47, p. 835 (1935).

2. Ü. Özgüret al., J. Appl. Phys. 98, 041301, (2005).

3. V. A. Coleman and C. Jagadish, Basic Properties

andApplications of ZnO, Ch.1 of Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructure, edited by C. Jagadish and S. Pearton, Elsevier Limited (2006).

4. Hadis Morkoç and ÜmitÖzgur, Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2009).

6. A. Kołodziejczak-Radzimska, and T. Jesionowski, , Materials, 7, 2833-2881 (2014).

7. Y. Wanga, et al., Proc. SPIE 10533, Oxide-based Materials and Devices IX, 105331R (2018).

8. M. A. Mohammed, et al., Int. J. Eng. Technol., 7 (2.29), 27-30 (2018).

9. D. C. Look, Doping and defectsinZnO, Ch.2 of Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructure, edited by C. Jagadish and S. Pearton, Elsevier Limited (2006).

10. J.C. Fan, et al. Progress in Materials Science, 58(6), p. 874-985, (2013).

11. C. H. Park, S. B. Zhang, and Su-Huai Wei, Phys. Rev. B 66, 073202 (2002).

12. J.C. Fan, K.M. Sreekanth, Z. Xie, S.L. Chang, K.V. Rao, Progress in Materials Science, 58, p. 874-985 (2013).

13. Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, Appl. Phys. Lett. 83, p. 87 (2003).

14. A. Zeuner et al.,Nitrogen doping in bulk and epitaxial ZnO, Phys. Stat. Sol. C 1(4), p. 731-734 (2004).

15. H. S. Kang, G. H. Kim, D. L. Kim, H. W. Chang, B. D.Ahn, and S. Y. Lee, Appl. Phys. Lett., 89, 181103(2006).

16. E. Przeździecka, E. Kamińska, I. Pasternak, A. Piotrowska, and J. Kossut, Phys. Rev. B 76, 193303, (2007).

17. M. YanfaYan, M. Al-Jassim, and S.-H. Wei, Appl. Phys. Lett. 89, 181912 (2006).

18. H. Gómez-Pozos et al., Materials, 9, p. 87 (2016).

19. G. H. Kim; B. D. Ahn, D. L. Kim; K. H. Jung; S. Y. Lee, Proc. SPIE Vol. 6474, 647409 (2007).

20. M. J. Hua, et al., Adv. Mater. Res., 299-300, 436-439 (2011).

21. L. Duan, et al., Solid State Communications, 145(9-10), 479-481 (2008).

22. H. S Kang, et al., Applied Physics Letters, 88(20), 202108 (2006).

23. F.-C. Liu, et al, Materials, 10(7), p. 799 (2017).

24. In Soo Kim, et al., Applied Surface Science, 255(7), 4011-4014 (2009).

25. N. Navid, et al., Materials Research, 211516 (3), (2018).

26. A. Mahmood and A. Naeem, Sol-Gel-Derived Doped ZnO Thin Films: Processing, Properties, and Applications, Applications in Sol-Gel Synthesis, Chapter 9, p. 168 -193 (2017).

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU $MnFe_2O_4$/C ĐỊNH HƯỚNG XỬ LÝ XANH METHYLEN (MB) TRONG NƯỚC

Phạm Thị Lan Hương[1*], Nguyễn Thị Huyền[2,3], Nguyễn Văn Quang[2], Nguyễn Tư[4], Nguyễn Thị Hồng Ngát[2]

[1] Viện nghiên cứu Tiên tiến PHENIKAA (PIAS), Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội.
[2] Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Phúc Yên, Vĩnh Phúc.
[3] Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
[4]Khoa Khoa học cơ bản, Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội.

*Email: huong.phamthilan@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C được chế tạo bằng quy trình 2 bước là đồng kết tủa kết hợp thuỷ nhiệt với các tiền chất ban đầu là $FeCl_2.4H_2O$, $MnCl_2.4H_2O$, NaOH và Glucozo. Hình thái bề mặt, thành phần pha, liên kết hóa học và tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp đo hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và từ kế mẫu rung (VSM). Hình ảnh SEM chỉ ra rằng tồn tại các hạt $MnFe_2O_4$ dạng gần cầu với kích thước trung bình khoảng 30-50 nm. Phân tích kết quả đo SEM, XRD, FTIR, VSM chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa cacbon và các hạt $MnFe_2O_4$ để tạo thành vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C. Kết quả đo từ kế mẫu rung (VSM) cho thấy vật liệu chế tạo được thể hiện tính chất feri từ ở nhiệt độ phòng và có khả năng thu hồi tốt bằng từ trường ngoài. Vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C khi xử lí xanh methylen trong nước cho hiệu quả cao gấp 2,1 lần so với vật liệu $MnFe_2O_4$. Đây là bằng chứng cho thấy vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C có tiềm năng ứng dụng cao khi xử lý xanh methylen (MB) nói riêng cũng như các chất màu nói chung trong môi trường nước.

Từ khoá: Nano tổ hợp, $MnFe_2O_4$/C, xử lí xanh methylen, tính chất từ

GIỚI THIỆU

Hiện nay, vấn đề ô nhiễm môi trường đang ở mức báo động gây ảnh hưởng xấu đến con người và sinh vật trên trái đất. Do đó, việc nghiên cứu để tìm ra các giải pháp hữu hiệu để xử lý môi trường đang là đề tài được toàn xã hội quan tâm. Các nghiên cứu gần đây đều cho thấy, vật liệu $MnFe_2O_4$ đã được nghiên cứu nhiều cho các ứng dụng quang xúc tác và xử lý môi trường. Các tổ hợp giữa vật liệu này với Graphene oxit (GO) có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như năng lượng, điện tử, y sinh và đặc biệt là trong xử lý các kim loại nặng, các chất màu (Methyl orange, Methyl violet, Methylene blue, và Rhodamine B) trong nước [1–3]. Đặc biệt, gần đây, vật liệu lai hóa giữa các hạt ferit từ với cacbon ($MnFe_2O_4$@C, $NiFe_2O_4$/C, $CoFe_2O_4$/C) cũng được quan tâm sâu rộng [4–8]. Tuy nhiên hầu hết các công bố đều tập trung nghiên cứu phương pháp chế tạo và ứng dụng loại vật liệu này trong dự trữ năng lượng [6, 8]. Số công bố về vật liệu $MnFe_2O_4$/C ở dạng lõi-vỏ (core/shell) và ứng dụng trong xử lý môi trường vẫn còn khá khiêm tốn. Do đó, việc nghiên cứu vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C ứng dụng trong xử lý môi trường nước đang trở nên hết sức cần thiết.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thực hiện khảo sát tính chất hấp phụ của vật liệu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt. Các quy trình thực nghiệm và kết quả phân tích cũng được trình bày một cách cụ thể và chi tiết.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C được chế tạo thành công bằng quy trình 2 bước với các vật liệu ban đầu là Sắt (III) clorua ($FeCl_3.6H_2O$), Mangan clorua ($MnCl_2.4H_2O$), Natri hydroxit (NaOH) và Glucozơ ($C_6H_{12}O_6$). Ngoài ra, để khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu với xanh Methylen (MB) cần thêm MB ($C_{16}H_{18}N_3SCl$).

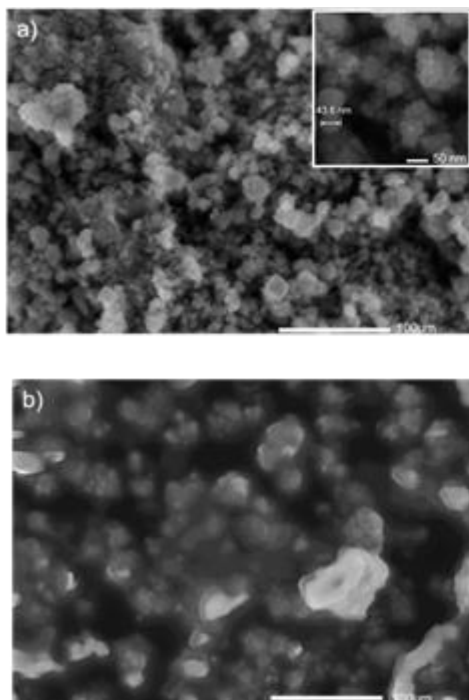
Bước thứ nhất, chế tạo hạt $MnFe_2O_4$ bằng phương pháp đồng kết tủa từ các dung dịch $FeCl_3$ 0,2 M, $MnCl_2$ 0,1 M và NaOH 2 M ở nhiệt độ 80^oC trong 90 phút. Sau quá trình thu được kết tủa màu đen. Rửa kết tủa bằng nước cất cho đến pH = 7, cuối cùng sấy khô ở 60^oC trong 24h, thu được $MnFe_2O_4$.

Bước thứ 2, trộn vật liệu $MnFe_2O_4$ và glucozo với tỉ lệ $m_{MnFe2O4}$: $m_{glucozo}$ là 1:1,75, thêm tiếp 60 ml nước cất vào. Khuấy trộn đều hỗn hợp trước khi tiến hành thuỷ nhiệt ở 200^oC trong

12h. Sau quá trình phản ứng, lọc rửa kết tủa thu được nhiều lần với nước rồi đem sấy ở 80^{o}C trong khoảng 2h để thu được hạt nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C.

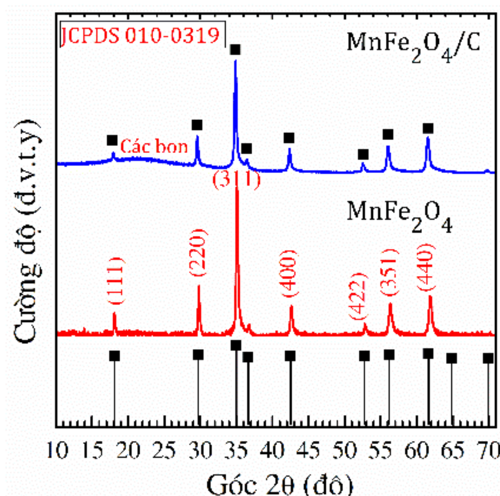
Hình thái bề mặt của vật liệu chế tạo được quan sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM). Cấu trúc tinh thể, thành phần pha, thành phần hoá học (các nhóm chức, liên kết) được khảo sát bằng phương pháp phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Khảo sát tính chất từ của vật liệu bằng máy từ kế mẫu rung – VSM EV9. Xác định hàm lượng các chất màu bằng máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis. Tất cả các phép phân tích mẫu được đo ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



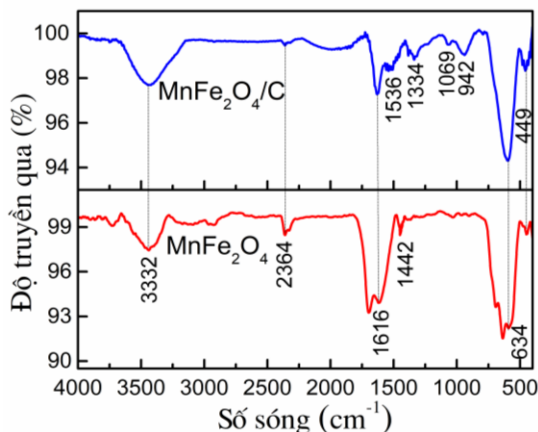
Hình 1: Ảnh SEM của vật liệu $MnFe_2O_4$ (a), $MnFe_2O_4$/C (b) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt.

Hình 1 là ảnh SEM của vật liệu $MnFe_2O_4$ (a) và $MnFe_2O_4$/C (b) chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt. Kết quả ảnh SEM của cả 2 mẫu $MnFe_2O_4$ (Hình 1.a và hình chèn nhỏ trong Hình 1.a) và mẫu $MnFe_2O_4$/C (Hình 1.b) cho thấy tồn tại các hạt $MnFe_2O_4$ dạng gần cầu với kích thước trung bình khoảng 30-50 nm. Đồng thời, trên Hình 1.b quan sát thấy hiện tượng kết đám của các hạt này để tạo thành các hạt/đám hạt với kích cỡ vài đến vài chục µm. Đáng chú ý là trên ảnh SEM của $MnFe_2O_4$/C (Hình 1.b) còn thấy xuất hiện lớp màng phủ trên các hạt/đám hạt. Điều này được cho là có thể sau quá trình thủy nhiệt với glucozơ, đã hình thành lớp cacbon mỏng bao bọc bên ngoài các hạt $MnFe_2O_4$ để tạo thành vật liệu tổ hợp $MnFe_2O_4$/C.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thuỷ nhiệt.

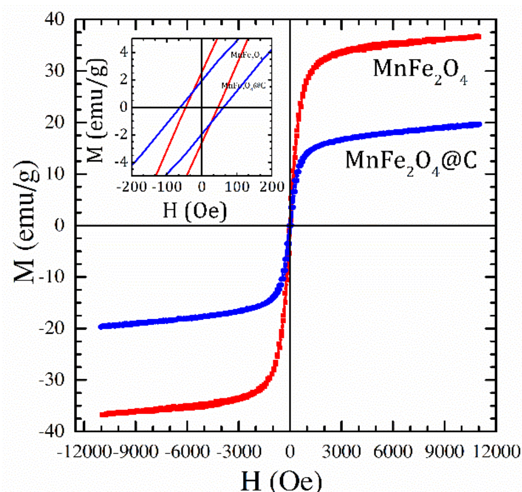
Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C chế tạo được bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt. Kết quả cho thấy trên giản đồ nhiễu xạ của mẫu $MnFe_2O_4$ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí góc 2 θ lần lượt là 18,120; 29,70; 34,980; 36,70; 42,520; 52,630; 56,190; 61,960 tương ứng với các mặt tinh thể (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440). Các đỉnh nhiễu xạ này đều đặc trưng cho vật liệu $MnFe_2O_4$ với cấu trúc lập phương tâm mặt, đơn pha và đa tinh thể. Ngoài ra, trên giản đồ không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ của tạp chất khác, chứng tỏ rằng mẫu vật liệu $MnFe_2O_4$ có độ tinh khiết cao [thẻ chuẩn 010-0319]. Trên giản đồ XRD của vật liệu tổ hợp $MnFe_2O_4$/C, ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho vật liệu $MnFe_2O_4$ còn xuất hiện một quầng phổ rộng kéo dài từ góc nhiễu xạ 16^{o} đến 28^{o}. Đồng thời, cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha $MnFe_2O_4$ trong mẫu $MnFe_2O_4$/C cũng giảm so với $MnFe_2O_4$. Điều này chứng tỏ có pha cacbon ở dạng vô định hình đã được hình thành trong vật liệu [9].



Hình 3: Phổ FTIR của các hạt $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4/C$

Hình 3 là phổ FTIR của các hạt nano $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4/C$. Kết quả cho thấy trên các mẫu đều xuất hiện các đỉnh phổ tại số sóng 3332 cm^{-1}và 1616 cm^{-1}đặc trưng cho các nhóm hydroxyl –OH của nước [10]. Dao động xuất hiện tại số sóng 2364 cm^{-1} có nguyên nhân từ đóng góp liên kết C=O của CO_2 trong không khí [11]. Đồng thời trên cả 2 mẫu đều quan sát được các đỉnh tại số sóng 634 cm^{-1}, 449 cm^{-1}được cho là do sự đóng góp của liên kết Fe-O và Mn-O [12]. Cần chú ý ở đây, trên mẫu $MnFe_2O_4/C$ còn xuất hiện thêm các đỉnh đặc trưng cho liên kết của nhóm cacboxyl tại các số sóng 1069 cm^{-1}, 1334 cm^{-1}, 1536 cm^{-1} [13]. Việc xuất hiện các nhóm chức này trên mẫu $MnFe_2O_4/C$ là bằng chứng cho thấy đã hình thành cấu trúc tổ hợp giữa $MnFe_2O_4$ và cacbon. Ngoài ra, đây cũng được cho là các nhóm chức đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các chất màu và kim loại [14, 15].

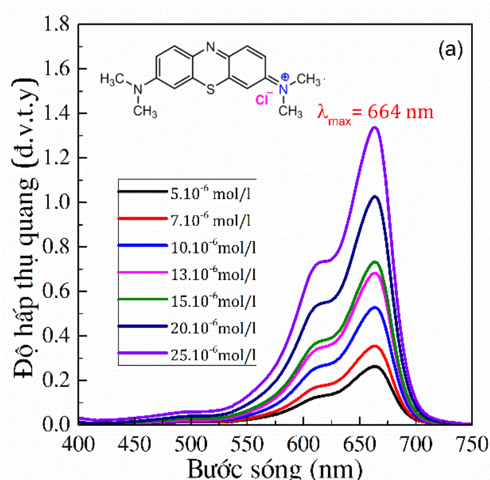
Hình 4 là đường cong từ trễ (M-H) đo tại nhiệt độ phòng của các mẫu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4/C$. Kết quả cho thấy từ độ bão hoà (M_s) của vật liệu $MnFe_2O_4/C$ (19,7 emu/g) nhỏ hơn so với mẫu $MnFe_2O_4$ (36,683 emu/g). Điều này được cho là do hiệu ứng che chắn của lớp phi từ cacbon trên mẫu vật liệu$MnFe_2O_4/C$ làm cho từ độ bão hòa kĩ thuật giảm [16]. Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu $MnFe_2O_4/C$ có từ độ bão 19,7 emu/g, đây là tính chất quan trọng cho thấy vật liệu có khả năng thu hồi được bằng từ trường ngoài.

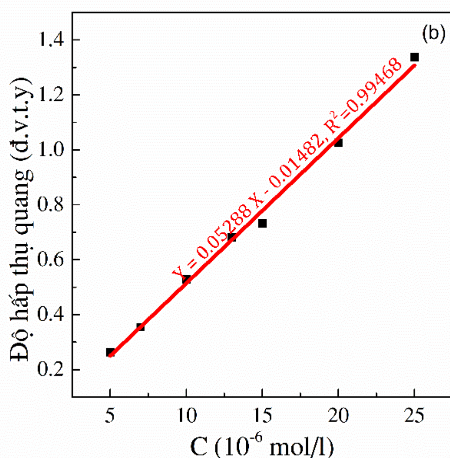


Hình 4: Kết quả VSM của mẫu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4/C$ chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt.

Các kết quả SEM, XRD, FTIR và VSM là bằng chứng cho thấy đã hình thành được liên kết giữa cacbon và các hạt sắt từ $MnFe_2O_4$ để tạo thành vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4/C$ với từ tính đủ mạnh để có thể thu hồi bằng từ trường ngoài. Đồng thời, vật liệu này có chứa các nhóm chức cacboxyl và hydroxyl đóng vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ các chất màu và kim loại khác nhau [14–17]. Đây là một trong các yếu tố quan trọng góp phần cải thiện hiệu quả xử lý chất màu MB trong nước.

Để xây dựng đường chuẩn của xanh methylen (MB), tiến hành pha các dung dịch MB với khoảng nồng độ $5.10^{-6} \div 25.10^{-6}$ mol/l.





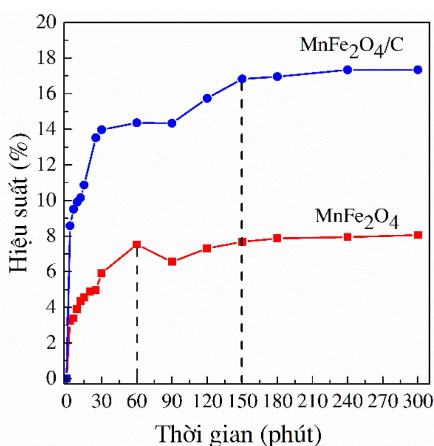
Hình 5: Phổ UV-Vis (a) và đường chuẩn của xanh methylen (MB) (b) với các nồng độ từ5.10^{-6} ÷ 25.10^{-6} mol/l

Đo phổ UV-Vis mẫu xanh methylen trong vùng bước sóng 400-800 nm. Phổ UV-Vis của MB với các nồng độ từ 5.10^{-6} ÷ 25.10^{-6} mol/l được chỉ ra ở Hình 5.a. Kết quả cho thấy xanh methylen có độ hấp thụ quang cực đại tại bước sóng λ_{max} = 664 nm. Hình 5.b là đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ quang (đo ở bước sóng 664 nm) vào nồng độ xanh methylen trong dung dịch.

Dựa vào Hình 5.b xây dựng được phương trình đường chuẩn:

$$y = 0{,}05288x – 0{,}01428.$$

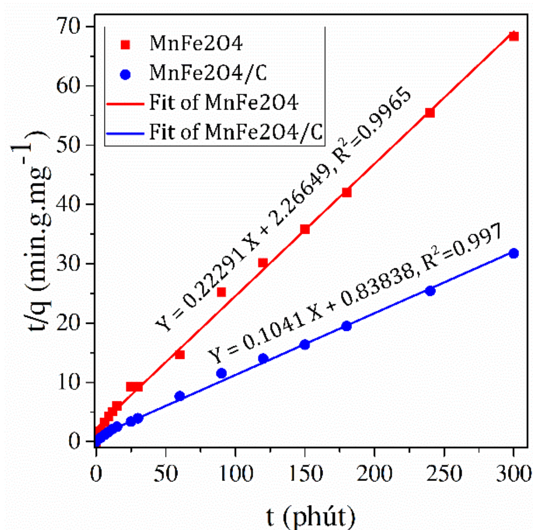
Hệ số tương quan R^2 = 0,99468, R ~ 1, do đó đường chuẩn của dung dịch MB xây dựng được có độ chính xác cao.



Hình 6: Hiệu suất hấp phụ MB theo thời gian của vật liệu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C; C_o = 25.10^{-6} mol/l;m = 0,03g/200 ml MB; t =3 phút – 300 phút

Hình 6 trình bày kết quả khảo sát sự phụ thuộc hiệu suất hấp phụ MB của các mẫu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C theo thời gian. Từ Hình 6, dễ dàng nhận thấy, sau khoảng thời gian là 150 phút, thì cả hai mẫu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C đều đã đạt tới trạng thái bão hòa. Mặc dù, mẫu $MnFe_2O_4$ có dấu hiệu bão hòa sớm hơn (sau 60 phút hấp phụ), tuy nhiên hiệu suất đạt được là tương đối thấp (7,9%). Trong khi đó, hiệu suất hấp phụ MB của $MnFe_2O_4$/C là 17,3% sau 150 phút hấp phụ, cao hơn gấp 2,1 lần so với vật liệu $MnFe_2O_4$. Rõ ràng sau khi có thêm thành phần cacbon, vật liệu $MnFe_2O_4$/C cho hiệu quả hấp phụ cải thiện đáng kể so với vật liệu $MnFe_2O_4$.

Hình 7 trình bày các đường fit động học bậc hai cho quá trình hấp thụ MB theo thời gian của hai mẫu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C. Dễ dàng nhận thấy hệ số R^2 của các mẫu thực nghiệm fit theo mô hình động học bậc hai lớn hơn 0,99. Điều này chứng tỏ quá trình hấp phụ MB của cả hai vật liệu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C phù hợp với mô hình động học bậc hai.



Hình 7: Kết quả các đường fit theo mô hình động học bậc hai của vật liệu $MnFe_2O_4$ và $MnFe_2O_4$/C

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano $MnFe_2O_4$ và nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thuỷ nhiệt. Các kết quả SEM, XRD, FTIR, VSM chứng tỏ có sự tương tác mạnh giữa cacbon và các hạt $MnFe_2O_4$ để tạo thành vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C. Thử nghiệm ứng dụng $MnFe_2O_4$/C khi xử lí xanh methylen trong

nước cho hiệu quả cao gấp 2,1 lần so với $MnFe_2O_4$ và có khả năng thu hồi tốt bằng từ trường ngoài. Đây là bằng chứng cho thấy vật liệu nano tổ hợp $MnFe_2O_4$/C có tiềm năng ứng dụng cao khi xử lý xanh methylen nói riêng cũng như các chất màu nói chung trong môi trường nước.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.32.

Tài liệu tham khảo

[1] S. Chella et al., Appl. Surf. Sci., vol. 327, pp. 1–37, Feb. (2015).

[2] S. Kumar, R. R. Nair, P. B. Pillai, S. N. Gupta, M. A. R. Iyengar, and A. K. Sood, ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 6, no. Iii, pp. 17426–17436, (2014).

[3] X. Wang and S. Wang, J. Hazard. Mater., vol. 270, pp. 61–70, (2014).

[4] X. F. Lu, L. F. Gu, J. W. Wang, J. X. Wu, P. Q. Liao, and G. R. Li, Adv. Mater., vol. 29, no. 3, (2017).

[5] Y. Liu, N. Zhang, C. Yu, L. Jiao, and J. Chen, Nano Lett., vol. 16, no. 5, pp. 3321–3328, (2016).

[6] R. Jin, H. Jiang, Y. Sun, Y. Ma, H. Li, and G. Chen, Chem. Eng. J., vol. 303, pp. 501–510, (2016).

[7] L. Yang et al., Chem. Eng. J., vol. 246, pp. 88–96, (2014).

[8] Y. Ding, Y. Yang, and H. Shao, J. Power Sources, vol. 244, pp. 610–613, (2013).

[9] P. T. L. Huong et al., J. Alloys Compd., vol. 739, no. V, pp. 139–148, (2018).

[10] C. Zhang, Z. Mo, P. Zhang, C. Feng, and R. Guo, Mater. Lett., vol. 106, pp. 107–110, (2013).

[11] C. Zhou et al., Arab. J. Sci. Eng., vol. 39, no. 9, pp. 6679–6685, (2014).

[12] M. S. Podder and C. B. Majumder, Compos. interfaces, vol. 6440, pp. 327–372, (2016).

[13] Y. Fu and X. Wang, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 50, pp. 7210–7218, (2011).

[14] Z. Hubicki and M. Ge, Ind. Eng. Chem. Res., vol. 47, no. Ii, pp. 6221–6227, (2008).

[15] P. T. Lan Huong et al., J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 16, no. 9, pp. 9544–9556, (2016).

[16] C. Lisu and R. Bai, J. Colloid Interface Sci., vol. 350, no. 1, pp. 282–289, (2010).

[17] E. Repo, J. K. Warchoł, and A. Bhatnagar, Water Res., vol. 47, pp. 4812–4832, (2013).

PHÁT HIỆN URÊ NỒNG ĐỘ THẤP SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT

Đào Trần Cao[1,2], Nguyễn Như Đương[1], Lương Trúc Quỳnh Ngân[1]*

[1]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: nganltq@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Urê là một trong những phân tử sinh học được tổng hợp tại gan, là sản phẩm quan trọng nhất của chuyển hóa nitơ, có nguồn gốc chủ yếu từ quá trình thoái hóa prôtein trong cơ thể. Nồng độ của urê trong máu và nước tiểu có liên quan đến sức khỏe của con người. Do đó, việc phát hiện urê rất quan trọng trong chuẩn đoán lâm sàng. Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một phương pháp đơn giản, nhanh và chính xác để phát hiện urê ở nồng độ thấp dựa trên hiệu ứng tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS). Các cấu trúc nanô bạc đã được lắng đọng lên trên bề mặt silic được sử dụng làm đế SERS. Các kết quả thu được cho thấy, bằng việc sử dụng đế SERS này, chúng tôi có thể phát hiện được urê ở nồng độ thấp dưới 1 ppm.

Từ khóa*:* Urê, Tán xạ Raman tăng cường bề mặt, SERS, Cấu trúc nanô kim loại, Nanô bạc.

GIỚI THIỆU

Urê là một trong những phân tử sinh học quan trọng và là sản phẩm nitơ chính của chuyển hóa prôtein trong cơ thể con người [1, 2]. Việc theo dõi nồng độ urê trong máu và nước tiểu rất quan trọng vì nó có thể tiết lộ những căn bệnh tiềm ẩn. Trong ngành nông nghiệp, urê là một loại phân bón được dùng để tăng lượng đạm cho cây trồng. Phần lớn lượng urê được sản xuất hàng năm trên thế giới được sử dụng làm phân bón. Ngoài ra, urê còn được sử dụng làm chất bổ sung trong thức ăn chăn nuôi [2]. Trong các sản phẩm tiêu dùng, urê được tìm thấy trong nhiều chất tẩy rửa, xà phòng lỏng và các sản phẩm làm sạch khác [3]. Mặc dù urê có độc tính thấp đối với các sinh vật, tuy vậy việc tiếp xúc lâu dài với urê có hàm lượng cao sẽ gây ảnh hưởng xấu đối với hệ sinh thái và sức khỏe con người [1-3]. Vì vậy, việc phân tích hàm lượng urê rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực, bao gồm chẩn đoán lâm sàng, giám sát môi trường và an toàn thực phẩm.

Để phân tích nồng độ urê trong máu, nước tiểu và trong thực phẩm, phương pháp được sử dụng rộng rãi hiện nay là phương pháp sắc ký. Đây là phương pháp có thể phân tích chính xác được hàm lượng urê với độ nhạy và độ lặp lại tốt. Tuy vậy, phương pháp này khá tốn kém và đòi hỏi phải cần thời gian phân tích lâu do khâu chuẩn bị mẫu khá phức tạp. Vì vậy, việc đưa ra một phương pháp nhanh, chính xác và rẻ tiền để phát hiện được urê có nồng độ thấp là một nhu cầu cấp thiết hiện nay.

Tán xạ Raman là một công cụ rất hữu ích đối với việc xác định các chất hóa học, sinh học và được công nhận là một kỹ thuật đáng tin cậy để đánh giá độ an toàn và chất lượng của dược phẩm, thực phẩm. Trong hiệu ứng tán xạ Raman, ánh sáng tới được tán xạ không đàn hồi bởi vật liệu và tần số của nó bị dịch đi một khoảng bằng năng lượng dao động của phân tử của vật liệu đó. Nhờ vậy, phổ Raman có thể cung cấp thông tin giống như "dấu vân tay" cho các hóa chất và sinh hóa khác nhau mà không cần khâu chuẩn bị mẫu phức tạp. Tuy nhiên, tán xạ Raman thông thường chỉ thích hợp để phân tích các chất nồng độ cao, bởi vì trong điều kiện bình thường, xác suất tán xạ Raman là rất nhỏ [4]. Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một tiến bộ lớn trong lĩnh vực quang phổ Raman. SERS là một kỹ thuật trong đó các phân tử hấp phụ trên bề mặt kim loại gồ ghề cấp độ nanô sẽ có tín hiệu Raman được khuếch đại lên rất nhiều bậc. Thậm chí, trong một số trường hợp, SERS có thể phát hiện các đơn phân tử và đạt được sự tăng cường Raman lên tới 10^{14} đến 10^{15} lần [5, 6]. Nhờ sự cải tiến tuyệt vời này, cùng với những lợi thế của quang phổ Raman, SERS đã trở thành một trong những ứng cử viên tốt nhất để phân tích các chất độc hại trong thực phẩm và môi trường.

Bề mặt kim loại hoặc hệ hạt nanô kim loại được dùng để khuếch đại tín hiệu tán xạ Raman của các chất cần phân tích được gọi là đế SERS. Sự khuếch đại của tín hiệu Raman trong SERS phụ thuộc mạnh vào tính chất và đặc điểm của đế

SERS. Do đó, kể từ khi phát hiện ra SERS, vấn đề quan trọng nhất đối với các nghiên cứu ứng dụng của SERS là phải chế tạo được các đế SERS với khả năng tăng cường tín hiệu Raman mạnh nhất và có độ ổn định, độ lặp lại tốt nhất. Việc lựa chọn loại đế SERS cũng như các phương pháp chế tạo đế SERS trở thành một vấn đề trọng tâm của các nghiên cứu về SERS trong thời gian gần đây. Các kim loại quý như vàng (Au), bạc (Ag) có thể cung cấp sự tăng cường SERS lớn và cũng là những kim loại được sử dụng nhiều nhất trong các nghiên cứu về SERS [7-9]. Trong đó Ag đã được rất nhiều nhóm trên thế giới nghiên cứu sử dụng làm đế SERS vì nó cung cấp sự tăng cường tín hiệu trong SERS tốt nhất.

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả về việc sử dụng hệ các hạt nanô bạc (AgNPs) trên bề mặt Si để phân tích, phát hiện urê nồng độ thấp dựa trên phương pháp SERS. Các AgNPs với kích thước tương đối đồng đều (nằm trong khoảng 80 – 100 nm) đã được lắng đọng hóa học lên bề mặt Si. Các kết quả thu được chỉ ra rằng, với việc sử dụng đế SERS là các AgNPs trên bề mặt Si (AgNPs@Si) chúng tôi có thể phát hiện được urê ở nồng độ thấp tới mức dưới 1 ppm.

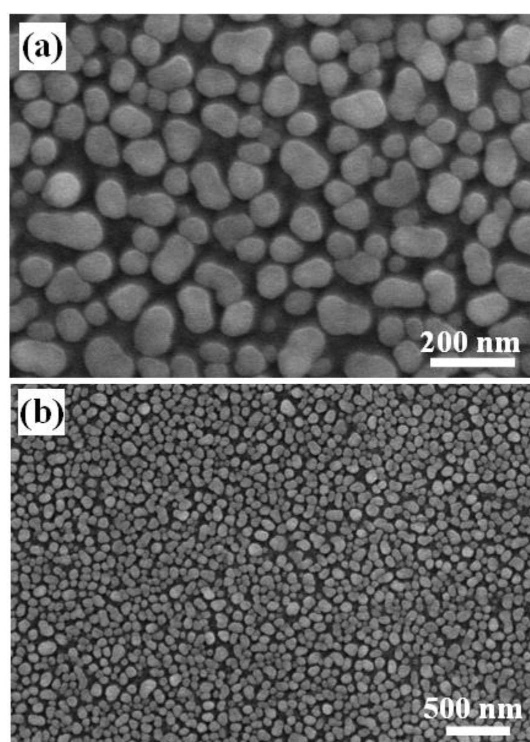
THỰC NGHIỆM

Các đế Si được sử dụng là các đế pha tạp loại p, định hướng tinh thể (100) và có điện trở suất 0.1 – 10 Ohm.cm. Các AgNPs được lắng đọng lên trên đế Si bằng phương pháp lắng đọng hóa học. Đầu tiên, các đế Si được rửa sạch trong các dung dịch Ethanol (5 phút), HNO_3/H_2O = 1/1 (10 phút), 5% HF (5 phút) và nước khử ion. Sau đó các đế Si sẽ được nhúng trong dung dịch lắng đọng bạc. Dung dịch lắng đọng là dung dịch bao gồm 0,14 M HF và 0,1 mM $AgNO_3$. Thời gian lắng đọng là 4 phút. Các mẫu AgNPs@Si sau khi được chế tạo xong sẽ được rửa sạch bằng nước khử iôn và làm khô trong không khí.

Hình thái bề mặt của các đế AgNPs@Si được khảo sát bằng hệ Hiển vi điện tử quét trường (FE-SEM) S-4800 (Hitachi, Nhật Bản). Các phép đo SERS đã được tiến hành bằng cách nhỏ 25μl dung dịch urê trong nước với nồng độ khác nhau lên trên bề mặt đế AgNPs@Si. Dung dịch này sau khi nhỏ sẽ tràn đều trên toàn bộ bề mặt đế SERS. Diện tích của đế là 0.6 x 0.6 cm^2. Sau đó các mẫu sẽ được để khô tự nhiên trong không khí tại nhiệt độ phòng. Phổ Raman của các mẫu được ghi lại bằng máy quang phổ kế xách tay i-RamanPro (model BWS485-785H do hãng B & W Tek, Inc., Hoa Kỳ sản xuất) với laser kích thích có bước sóng 785nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

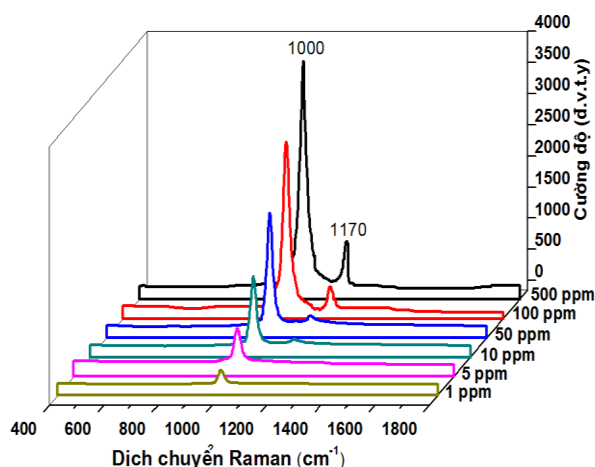
Hình 1 trình bày ảnh SEM của các AgNPs sau khi được lắng đọng lên trên bề mặt đế Si trong dung dịch lắng đọng có chứa 0,14M HF và 0,1 mM $AgNO_3$ với trong thời gian 4 phút. Từ hình vẽ này ta có thể thấy rằng sau quá trình lắng đọng, một lớp các hạt nanô bạc (AgNPs) có kích thước khá đồng đều nhau đã được hình thành với mật độ dày bao phủ toàn bộ bề mặt Si. Các AgNPs có hình dạng gần tròn và có kích thước nằm trong khoảng từ 80 – 100 nm.



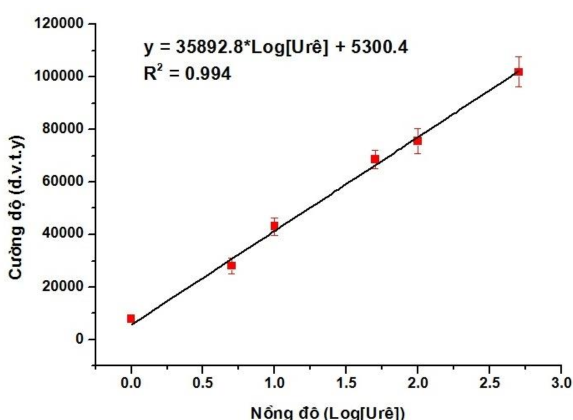
Hình 1: Ảnh SEM bề mặt của các AgNPs được lắng đọng hóa học lên bề mặt Si trong dung dịch có chứa 0,14M HF và 0,1 mM $AgNO_3$ trong 4 phút.

Tiếp theo, đế AgNPs@Si trên sẽ được sử dụng làm đế SERS để phân tích urê. Phổ SERS của urê với nồng độ khác nhau được nhỏ lên trên đế AgNPs@Si được trình bày trong Hình 2. Trước hết có thể thấy rằng, phổ SERS của urê sẽ bao gồm các đỉnh Raman đặc trưng ở 1000 và 1170 cm^{-1}. Đỉnh Raman đặc trưng với cường độ mạnh nhất ở khoảng 1000 cm^{-1} được biết là do sự kéo giãn đối xứng của liên kết N-C-N, trong khi đỉnh Raman yếu hơn ở 1170 cm^{-1} tương ứng với dao động lắc đối xứng NH_2. Các đỉnh Raman đặc

trưng này đều phù hợp với các kết quả đã được công bố trước đó [10-12]. Cường độ của các đỉnh trên phổ SERS của urê giảm đều khi nồng độ urê trong dung dịch phân tích giảm đi. Khi nồng độ urê trong dung dịch phân tích giảm xuống 5 ppm, đỉnh Raman tại 1170 cm^{-1} đã bị biến mất và chỉ còn xuất hiện trên phổ SERS đỉnh Raman tại 1000 cm^{-1}. Từ kết quả trên, có thể thấy rằng với việc sử dụng đế SERS AgNPs@Si được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hóa học, chúng tôi có thể phát hiện được urê với nồng độ thấp dưới 1 ppm.



Hình 2: Phổ SERS của urê với nồng độ giảm dần được nhỏ lên trên đế AgNPs@Si.



Hình 3: Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ đỉnh SERS tại 1000 cm^{-1} và nồng độ của urê được nhỏ lên đế SERS AgNPs@Si.

Để phục vụ cho việc phân tích định lượng, chúng tôi đã xây dựng đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ SERS và nồng độ urê trong dung dịch phân tích. Để thực hiện việc này, đỉnh Raman của urê ở tại 1000 cm^{-1} đã được chọn để xây dựng đường hồi quy tuyến tính. Kết quả thu được trên Hình 3 cho thấy mối quan hệ tuyến tính tốt giữa giữa cường độ Raman và nồng độ urê trong dung dịch phân tích, với phương trình hồi quy xây dựng được là $y = 35892,8*LogC_{Urê} + 5300,4$ với $R^2 = 0,994$, trong đó y là cường độ của đỉnh SERS 1000 cm^{-1} của urê và $C_{Urê}$ là nồng độ của urê trong dung dịch phân tích. Lưu ý rằng mỗi điểm trong Hình 3 là kết quả của việc lấy trung bình của ba phép đo tại các điểm khác nhau trên cùng một mẫu. Các thang sai số đại diện cho độ lệch chuẩn của ba phép đo độc lập này. Các kết quả này mở ra triển vọng cho việc sử dụng SERS để phân tích nhanh và định lượng hàm lượng urê trong máu, nước tiểu và trong thực phẩm.

KẾT LUẬN

Bằng một phương pháp lắng đọng hóa học đơn giản và hiệu quả, chúng tôi đã chế tạo được hệ các hạt nanô bạc với kích thước nằm trong khoảng 80 – 100 nm và mật độ dày phân bố đều trên toàn bộ bề mặt Si. Hệ các hạt nanô bạc trên Si (AgNPs@Si) này cho thấy được hiệu quả tốt khi được sử dụng làm đế SERS để phân tích urê nồng độ thấp. Cụ thể, đế SERS AgNPs@Si có thể phát hiện urê với nồng độ thấp dưới 1 ppm. Mối quan hệ tuyến tính tốt ($R^2 = 0,994$) giữa cường độ SERS và nồng độ urê trong khoảng 1 đến 500 ppm chứng tỏ rằng đế AgNPs@Si có thể phục vụ tốt cho mục đích phân tích nhanh và định lượng hàm lượng urê với độ chính xác tốt thông qua phương pháp SERS.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ tài chính bởi Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), thuộc đề tài mã số HTCBT07.19.

Tài liệu tham khảo

1. Z. Mukanova, K. Gudun, Z. Elemessova, L. Khamkhash, E. Ralchenko, R. Bukasov, Analytical Sciences, 34, 2, 183 (2018).

2. L. Li, Y. Long, J. M. Gao, K. Song, G. Yang, Nanoscale, 8, 8, 4458 (2016).

3. P. Dallet, L. Labat, E. Kummer, J. P. Dubost, Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 742, 2, 447 (2000).

4. W. E. Smith, G. Dent, Modern Raman Spectroscopy-A Practical Approach, Wiley, New York (2005) .

5. S. M. Nie, S. R. Emory, Science, 275, 5303, 1102 (1997).

6. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, Physical Review Letter, 78, 9, 1667 (1997).

7. U. K. Sur, J. Chowdhury, Current Science, 105, 7, 923 (2013).

8 D. T. Cao, L. T. Q. Ngan, C. T. Anh, N. N. Hai, K. N. Minh, L. T. Thuy, L. V. Vu, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 6, 035012 (2015).

9. B. W. Boote1, R. A. A. Ferreira, W. Jang, H. Byun, J. H. Kim, Nanotechnology, 26, 34, 345701 (2015).

10. K. Chen, X. Zhang, D. R. MacFarlane, Chemical Communications, 53, 56, 7949 (2017).

11. A. Hussain, H. Pu, D. W. Sun, Food Additives and Contaminants: Part A, 36, 6, 851 (2019).

12. K. M. Khan, H. Krishna, S. K. Majumder, P. K. Gupta, Food Analytical Method, 8, 1, 93 (2015).

SIZE – CONTROLLED SYNTHESIS OF SUPERPARAMAGNETIC Fe_3O_4 NANOPARTICLES

Nguyen Thi Thu Thao[1], Nguyen Dang Co[2], Bui Dinh Tu[2] and Nguyen Thi Lan[1*]

[1*] Advanced Institute for Science and Technology (AIST), Hanoi University of Technology. No.1 Dai Co Viet Road, Hai Ba Trung District, Hanoi 100000, Vietnam.
[2] Faculty of Engineering Physics and Nanotechnology, VNU-University of Engineering and Technology, 144 Xuan Thuy Road, Cau Giay District, Hanoi 100000, Vietnam.

*E-mail: lan.nguyenthi1@hust.edu.vn

Abstract:

In this paper, magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles are prepared by co-precipitation method using various Fe^{2+}: Fe^{3+} molar ratio of starting salt solution. The X-ray diffraction method shows the single-phase, well-crystalline Fe_3O_4 powders and the crystallite size successfully controlled to be in the range of 5–15 nm. Magnetic properties of dry powders study by vibration sample magnetometry show superparamagnetic in all samples and the saturation magnetization MS from 20 to 90 emu/g, close to the value of the bulk material. TEM data and analysis from magnetization measurements show an average diameter of the particles is relatively consistent with the calculated from XRD. The magnetic results are discussed within the model of the superparamagnetic regime combined with the contribution from the surface effect.

Keywords: co-precipitation; magnetite; nanoparticles; adsorption; Arsenic.

INTRODUCTION

Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles are attracting a great deal of research attention due to their unique properties such as high magnetic moment superparamagnetic properties, high saturation magnetization (92 emu/g) [1], electricity, high biological compatibility, chemical stability and low toxicity [2, 3]. It is used to make magnetic materials, magnetic fluids, biotechnology, biomedicine, magnetic resonance imaging, hyperthermia, data storage and environmental remediation, catalyst materials, color additives, etc. [4].

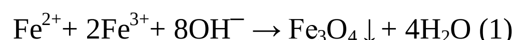
Currently, there are diverse methodologies to synthesize magnetic nanoparticles of magnetite such as electrochemical method, sol-gel method, and supercritical fluid method, the hydrothermal method [5], chemical co-precipitation, microemulsion [6], sonochemical, decomposition method, etc. Nevertheless, many studies suggest that co-precipitation is the most common low-cost and environmentally friendly method for producing magnetite nanoparticles. Furthermore, it has been demonstrated the shape and particle size of the nanoparticles could be tailored around a mean diameter value ranging from 5 to 40 nm [7] by changing the associated factors such as solution pH [8], reaction temperature [9], stirring rate [10], solute concentration, ratio of iron anions [11], so oxide particles of the desired shape and sizes can be produced.

Here, we present a simple co-precipitation method for synthesizing Fe_3O_4 nanoparticles of the size from 5-15nm by varying the initial concentration of salts (Fe^{2+}:Fe^{3+}). The synthesized Fe_3O_4 nanoparticles exhibit superparamagnetic properties at room temperature and saturation magnetization approaches 90emu/g, nearly equal to the bulk material value.

MATERRIALS AND METHODS

Synthesis of Fe_3O_4 powers

Magnetite nanoparticles are synthetic by co-precipitation using the following equation:



$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4\downarrow + 4H_2O \quad (1)$$

First, $FeCl_3.6H_2O$ (Ferric chloride hexahydrate) and $FeCl_2.4H_2O$ (Ferric chloride tetrahydrate) were dissolved. Salt concentration (Fe^{2+}: Fe^{3+}) is 0.2M:0.1M, 0.5M:0.25M, 1M:0.5M and 2M:1M for the M1, M2, M3 and M4 samples, respectively. With all samples, slowly add of NaOH 1M solution into the dissolved solution that is being stirred by a magnetic stirrer at room temperature, stirring speed of 450 rpm, stop

dripping NaOH solution when pH=7-8, keeping them constantly stirred in 30 minutes, then stop. The Fe_3O_4 solution is wash with distilled water until NaOH completely removed and obtained precipitate with the help of an external magnetic field (permanent magnet). Final, the precipitate was dried in a furnace at a temperature of 70°C for 24h.

Characterization

The crystal structure and phases of the obtained samples were identified via X-ray powder diffraction (XRD) using a Siemens D5000 diffractometer (CuKα radiation, λ = 1.540 Å) at room temperature. The background was subtracted with the linear interpolation method. Transmission electron microscope (TEM, JEOL 1010) operating at 80 kV voltages was conducted to determine the morphology and size distribution of the synthesized samples. Magnetization versus magnetic field curves of Fe_3O_4 nanoparticles were measured by vibrating sample magnetometry (VSM, MicroSense, EV9) at room temperature with applied magnetic fields up to 20 kOe. Raman spectrometers of the samples were measured by Raman scattering (Raman Renishaw InVia Microscope) using 633 nm laser and 15 mW power.

RESULT AND DISCUSSION

XRD analysis of Fe_3O_4 nanoparticles

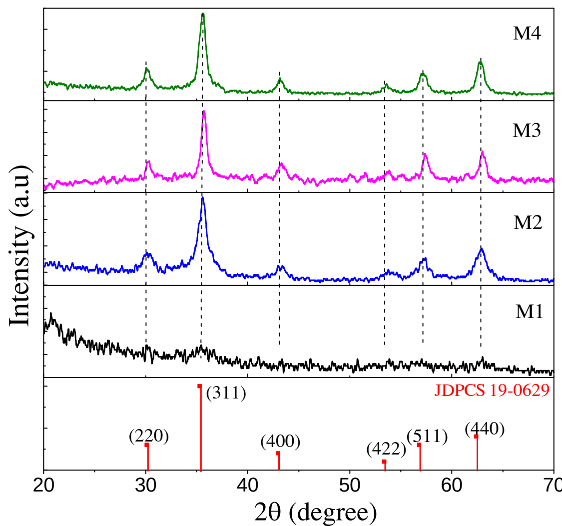


Figure 1: XRD patterns of the Fe_3O_4 nanoparticles samples

Figure 1 is the X-ray diffraction pattern of M1, M2, M3, and M4 magnetite nanoparticle samples synthesized by co-precipitation. It is easy to see that all diffraction peaks at angles of 2θ are characteristic of the spinel structure, matches well with those from the JDPCS card (19-0629) for magnetite and without indication of another crystalline by-product.

It can be seen that for the M1 sample these diffraction peaks are fairly weak, and the structure of the sample is similar to that of the amorphous phase, which may be due to the small particle size. However, the intensity of the diffraction peak tends to increase as the input concentration of the two iron salt Fe^{2+} and Fe^{3+} are increased. The average particle diameter can be estimated using Scherrer's formula [12]

$$d_{XRD} = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (2)$$

(Where d_{XRD} is the crystallite size, k is a shape function for which a value of 0.9 is used, λ is the wavelength of the radiation (CuK_α = 0.154056 nm) and θ is the angle of incidence) to be about 5-15 nm by using the strongest peak (311) at 2θ = 35.64°. These results suggest that ratio Fe^{2+}: Fe^{3+} concentration has a strong effect on the connectivity and distribution of Fe_3O_4 nanoparticles.

The results are presented in Table 1. The obtained parameters of the d_{hkl} dimension show that the crystalline size varies with the change in the concentration of the initial saline solution.

Table 1: Mean crystallite size d_{XRD}, mean particle diameters d_{TEM} and d_{Mag} as determined, thickness of a dead layer t and saturation magnetization M_S of Fe_3O_4 nanoparticles

Sample	M1	M2	M3	M4	Bulk
Ratio	0.2M: 0.1M	0.5M: 0.25M	1M: 0.5M	2M: 1M	
d_{XRD} (nm)	5.60	8.10	10.40	14.20	-
d_{TEM} (nm)	-	-	10.79	-	-
d_{Mag} (nm)	5.67	8.45	10.83	14.82	-
t (nm)	0.85	1.07	0.46	0.05	-
M_s(emu/g)	20.70	38.20	70.60	90.11	92.00

TEM Analysis of Nanoparticles:

The TEM image is taken to determine the morphology, shape and size distribution for the

sample M3 are shown in Fig 2.

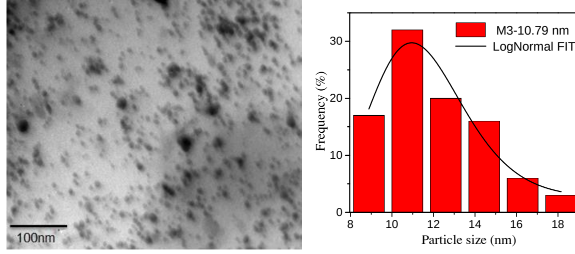


Figure 2: TEM image (left) and histograms of the particle size distribution (right) for the M3- Fe_3O_4 nanoparticle sample. The solid curves are the fits to the lognormal distribution function.

The results show that most of the Fe_3O_4 iron particle has a relatively uniform shape, nearly of spherical. The average size of the particles is about 10.79 nm with a narrow size distribution. The size d_{TEM} of M3 sample is in good agreement with the results of the XRD analysis (d_{XRD}). However, on a wide range of magnetic nanoparticles tend to clump, clustered to form larger clusters.

Raman special

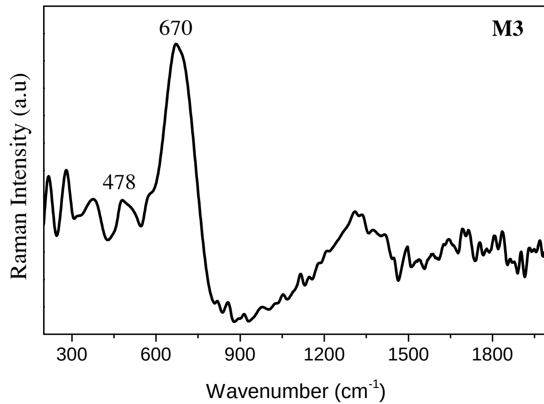


Figure 3: Raman spectra of M3-Fe_3O_4 nanoparticles

Raman spectra of M3 powder are shown in Figure 3. There is only one strong peak located at 670 cm^{-1}, which has been assigned to the A_{1g} symmetry mode of the spinel crystalline structure for Fe_3O_4 [13,14]. Clearly shows the presence of magnetite in the sample. The peak appeared at 478cm^{-1}, which is characteristic absorption peaks of Fe-O bond in Fe_3O_4 that may further help to identify the presence of this phase.

Magnetic properties

The magnetic properties are measured at 300K, with the field sweeping from -20 to 20 kOe for the nanoparticles synthesized at the different concentrations of salts (Fe^{2+}:Fe^{3+}). As shown in Fig.4, all the study samples exhibited negligible coercivity and remanence on the magnetization loop (H_C~0), confirming their superparamagnetic characteristics. For the M1 sample, the value saturation magnetization (M_S = 20 emu/g) is higher than those of similar-sized Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the liquid–solid-solid synthetic route [15] (d = 5 nm, M_S = 14.6 emu/g). The M_S of M3 sample (70.6 emu/g), this is similar to the results published by Roberto Valenzuela el.al. [10] for a magnetite sample with grains of mean dimension comparable (d=10 nm, M_S = 72 emu/g). When sizing particles is the biggest (M4, d = 15 nm), then M_S = 90.11 emu/g that is close to the value of the bulk magnetization value for the magnetite (92 emu/g) [1].

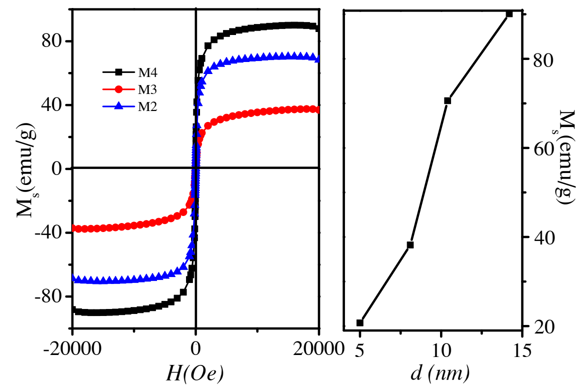


Figure 4: Hysteresis loops measured at 300K for the Fe_3O_4 nanoparticle samples.

For superparamagnetic particles, the true magnetic moment at a particular temperature can be calculated by matching data with a modified Langevin function [1, 18].

$$M(T,H) = M_S\left(\coth\left(\frac{M_S\rho\pi\left(\frac{d_{Mag}^3}{6}\right)}{k_BT}\right) - \frac{k_BT}{M_S\rho\pi\left(\frac{d_{Mag}^3}{6}\right)}\right) + \chi H \quad (3)$$

Where d_{Mag} is the mean diameter, k_b is the Boltzmann constant, T is the absolute temperature, the mass density of the particles, M_S is the saturation magnetization and χ represents a linear susceptibility term associated with paramagnetic contributions from impurities and possible disordered spins at the particle surfaces which becomes significant in high external magnetic fields. The value χ is determined from the initial magnetization of

samples at the low magnetic field below 100 Oe, as shown in Figure 5a. The mass density was determined via the relation $\rho = 8M / (N_A a^3)$ where M is the mole mass in gram, the lattice constant and N_A the Avogadro constant. Fig. 5b shows the best fit for the Langevin function in Eq. (3) at 300K of the M2 sample. From this data fitting, the mean diameter (d_{Mag}) is shown in tables 1 which in fair agreement with those determined via XRD and TEM measurements. The results indicate that the size of all samples increases with ratio Fe^{2+}/Fe^{3+}. M_S values in the superparamagnetic region were also deduced from the fits to Eq. (4).

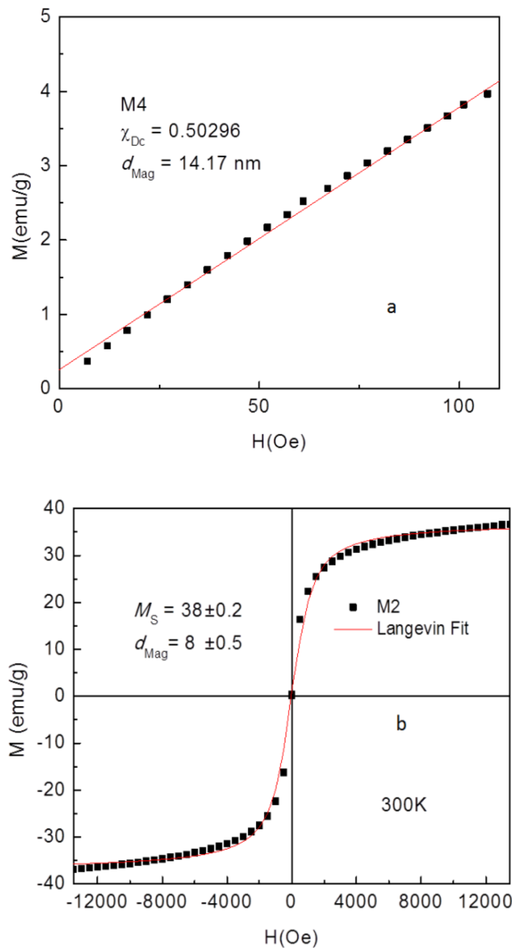


Figure 5: a- The initial magnetization curve and fit line of the M4 sample, b-Hysteresis loops measured at 300K for the M2-Fe_3O_4 nanoparticle samples. The solid curves are the fits to the modified Langevin function.

In addition, when studying the result obtained from the hysteresis curve, figure on the right of Fig.4 show that M_S increases with the particle size, the bigger the particle is the higher saturation magnetization of the corresponding material, which is consistent with reported of A. L. Andrade el. al. [9]. The reduction of M_S compared to that of the bulk material may attribute to the influence of the small particle size effect, the presence of non-magnetic layer at the particle surface, cationic distribution, magnetic dead layer or the reduction in the crystallinity of the magnetic domain since surface spin-canting, surface disorder, cation site distribution, and stoichiometry deviation that affect the magnetic properties of nanoparticles, even when synthesized by the same approach method [16, 17]. Based on the obtained result, the thickness of the dead layer can be calculated as follows:

$$M_S = M_{S0}\left(\frac{\left(d/2\right) - t}{d/2}\right)^3 \qquad (4)$$

where t is the thickness of a dead layer, d is mean diameter of the particles (d_{Mag}) and M_{S0} is assumed to be the bulk saturation magnetization at room temperature of Fe_3O_4 (92 emu/g) [1]. From equation (4), the value of t is shown in Table 1. The calculation indicates that t decreases as the particle size increase and the reduction of spontaneous magnetization strongly influenced by accounted for the canted or disorder spins in the surface shell.

Moreover, the difference in magnetic behavior is mainly due to the particle size. The values M_S decreases with decreasing particle size due to the reduction in the crystallinity of the magnetic domain so the way to enhance the value M_S is to need to increase the crystallite size of the magnetic particle. [19]. Thus, the Fe_3O_4 nanoparticles obtained by this synthesis possess a high saturation magnetization.

CONCLUSION

In summary, we have synthesized magnetite particles with a mean particle size of 5-15 nm by co-precipitation method. The changes in preparation conditions strongly affect the magnetic properties of the samples. The nanoparticles are a sphere and quite homogeneous in shape show superparamegnetic behavior at room temperature with a considerably maximum value of magnetization 90 emu/g. This feature is beneficial for their application in adsorption as adsorbents and fully capable of meeting the demand for recovery and

reuse by an external magnetic field.

ACKOWLEDGEMENTS

This research is funded by the Research Project of Ministry of Education and Training (MOET) under grand No. B2017-BKA.50

REFERENCES

1. B.D. Cullity – Introduction to Magnetic Materials, Addison – Wesley, Reading, MA, 94 (1974).

2. S. Rajput, C. U. Pittman, and D. Mohan –*J. Colloid Interface Sci* **468** 334–346 (2016).

3. L. Zhuang, W. Zhang, Y. Zhao, H. Shen, H. Lin, and J. Liang – *Sci. Rep.* **5** 1–6 (2015).

4. A. Radoń, A. Drygała, Ł. Hawełek, and D. Łukowiec –*Mater. Charact.***131** 148–156 (2017).

5. R. K. Gautam, M. C. Chattopadhyaya – Journal of Hazardous Materials 217–218 439–446 (2012).

6. Mohammad Reza Housaindokt and Ali Nakhaei Pour – Journal of Chemistry 1-10 (2013).

7. Ansari, S., Ficiarà, E., Ruffinatti, F., Stura, I., Argenziano, M., Abollino, O, D'Agata, F – Materials, **12** (3) 465 (2019).

8. M. Radpour, S. Alamolhoda, S.M. Masoudpanah – Ceramics International **43** 13729-13734 (2017).

9. Ângela L. Andrade, Manuel A. Valente, José M.F. Ferreira. José D. Fabris – Journal of Magnetism and Magnetic Materials **324** 1753-1757 (2012).

10. Valenzuela, R., Fuentes, M. C., Parra, C., Baeza, J., Duran, N., Sharma, S. K., Freer, J – Journal of Alloys and Compounds **488** (1) 227-231 (2009).

11. Farshad Yazdani, Mahdieh Seddigh – Materials Chemistry and Physics **184** 318-323 (2016).

12. B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd ed., Addison-Wesley, Reading, MA, 1978

13. Panta PC and Bergmann CP – Raman - Journal of Material Sciences & Engineering **05** (01) 217 (2015).

14. Luciana Barbosa Salviano, Thays Michelle da Silva Cardoso, Gabbriela Cordeiro Silva, Maria Sylvia Silva Dantas, Angela de Mello Ferreira – Materials Research **21**(2) 1-7 (2018).

15. X. Liang, X. Wang, J. Zhuang, Y.T. Chen, D.S. Wang, Y.D. Li – Adv. Funct. Mater. **16** 1805–1813 (2006).

16. Feng. L, Cao. M, Ma. X, Zhu.Y, Hu. C – Journal of Hazardous Materials **217–218** 439–446 (2012).

17. Si SF, Li CH, Wang X, Yu DP, Peng Q, Li YD – Crystal Growth & Desing **5**(2) 391-393 (2005).

18. Nguyen Thi Lan, Nguyen Phuc Duong, Than Duc Hien – Journal of Alloys and Compounds **509** 5919–5925 (2011).

19. K. Petcharoen, A. Sirivat – Materials Science and Engineering B **177**(5) 421–427 (2012).

SUPER-HYDROPHILIC CERIUM-DOPED SILICA-TITANIA NANOCOMPOSITE FILMS BY A SOL-GEL METHOD FOR APPLICATION TO THE SURFACE OF QUARTZ-BASED ENGINEERED STONE

Tran Thi Quynh Nhu[1*], Ha Thu Huong[1,2], Cao Xuan Thang[1*], Pham Thanh Huy[3]

[1]Advanced Institute for Science and Technology, Hanoi University of Science and Technology, 01 Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi 10000, Vietnam

[2]Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI), A&A Green Phoenix Group JSC, No.167 Hoang Ngan, Trung Hoa, Cau Giay, Hanoi 11313, Vietnam

[3]Faculty of Materials Science and Engineering, Phenikaa University, Hanoi 12116, Vietnam

*Email: tranquynhnhu1504@gmail.com, thang.caoxuan@hust.edu.vn

Abstract:

This paper presents the synthesis of Ce-doped silica-titania (SiO_2-TiO_2) nanocomposite film by sol-gel method. Ten layers of the silica-titania nanocomposite films (70:30 molar ratio) were spin-coated on glass substrates, followed by air annealing at 500 ^oC for 7 hours. The Ce doping molar ratios were 2, 4, 6, and 8%. Structural, chemical composition, surface morphology and optical properties were measured by XRD, EDS, FE-SEM, UV-vis spectrophotometry, and water contact angle method. FE-SEM images of the films reveal that their surface morphologies are quite homogeneous and crack-free. UV-vis spectrophotometry analyses demonstrate that the films are highly transmitted in the visible region. In addition, the UV-vis spectra show a red shift towards longer wavelengths with an increment of Ce-doped concentration, indicating that a part of the UV radiation is absorbed by the film. The water contact angle results reveal that the surface of the sample coated with 6%mol-cerium-doped nanocomposite film is super-hydrophilic. All the results suggest that the Ce-doped silica-titania nanocomposite films have potential of being used both as an UV protecting layer and a self-cleaning surface of the quartz-based engineered stone.

Keywords: Super-hydrophilic, self-cleaning, sol-gel method, Ce-doped SiO_2-TiO_2, nanocomposite film.

INTRODUCTION

Quartz-based engineered stone is a composite material, consisting of 90% pure natural quartz combines adhered to polymer resin and color powder. It is extremely difficult to be widely used in outdoor application because it contains around 10 – 12% polymer in which the polyester resins could be damaged, discolored, or the resin binder could be broken down under an ultraviolet irradiation. Therefore, practical use of engineered stone in the outdoor application requires advanced materials that not only absorb UV radiations for protecting the engineered stone but also enhance self-cleaning ability of the stone surface.

TiO_2 is a typical semiconductor material that has an energy bandgap in the ultraviolet region (3.0 – 3.2 eV)[1,2]. Recently, TiO_2 has attracted great attention, as it possesses desirable properties such as absorption of UV radiations, self-cleaning, and bacterial resistance[2–7]. However, under UV radiations, the photocatalytic property of TiO_2 decomposes resin in the compositions of the engineered stone. An alternative of TiO_2, silica-titania, is a composite obtaining distinguished properties such as the photocatalytic property from TiO_2, high stability from silica and others from chemical bonds between the two materials[3]. Besides, silica and titania are environmental-friendly, non-toxic, and low-cost[2,3].

To enhance the absorption, a composite material could be doped with transition metals or rare earth metals. Cerium is a rare earth metal and Cerium oxide, a yellow-white powder, exhibits a remarkably strong absorption of radiation at 400 nm[8]. It was shown that the Ce-doped TiO_2-SiO_2 films exhibited a superior photocatalytic activity at the longer wavelengths in visible region[9].

In this study, Ce-doped SiO_2-TiO_2 nano-composite solutions are synthesized by sol-gel method. The nanocomposite films are obtained by spin coating on glass substrates. The nanocomposite films are characterized by X-ray

diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) integrated in the FESEM, UV-vis spectrophotometry and the water contact angle measurement. Under ultraviolet radiations, the surfaces of nano-composite films are characterized and shown that they exhibit super-hydrophilicity.

EXPERIMENTAL

Tetraethyl orthosilicate (TEOS, 99% Sigma-Aldrich), Titanium tetra-n-butoxide (TBT, 98%, Sigma-Aldrich), Cerium (III) nitrate hexahydrate (China) were used as starting materials. Isopropanol (IPA, 99.7%, China) was used as a solvent. The molar ratio of TEOS and TBT was optimized and fixed at 70:30. Firstly, TEOS was dispersed in IPA, stirred for 10-15 minutes at room temperature, then HNO_3 and water were added into the solution, followed by stirring for 1 hour. Then, TBT was added into the solution which was further stirred for 1 hour. Thirdly, molar ratios of 2, 4, 6, and 8% of $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ were alternatively doped into the solution, then continuously stirred for 30 minutes. Finally, DEG was added into the solution and stirred for 15 minutes.

Ten-layer nanocomposite films were spin-coated onto a glass substrate, using two stages: 1500 rpm for 7s and 2500 rpm for 30s. The films were then annealed at 500 ^oC for 7h.

The crystalline structure of nanocomposite films was studied by X-ray Diffraction (D8-ADVANCE, Bruker-Germany). The surface morphology of films was characterized by the high-resolution field emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JEOL JSM-7600F). The optical property of the films was investigated by using UV-vis spectrophotometer (JASCO V-750). The wettability behavior was studied by the water contact angle measurement (WCA, C017).

RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 presents the XRD patterns of the Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films with Ce-doped molar ratios of 2 and 8%. For both samples, the XRD results show that the films consist of SiO_2 in the amorphous phase and TiO_2 crystals in the anatase crystal form (JCPDS card 00-021-1276). It is also noted that not all the peaks of the anatase phase and no peak of Ce crystal phase were observed in the XRD patterns.

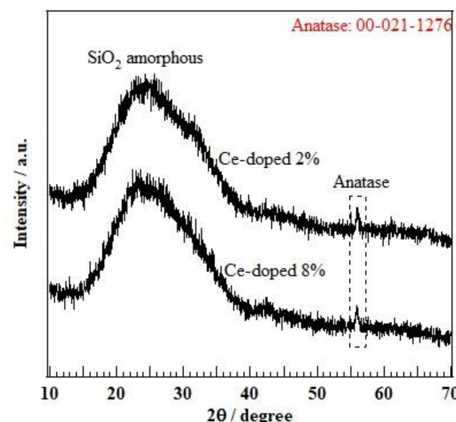


Fig. 1: X-ray diffraction patterns of the SiO_2-TiO_2 nanocomposite films with the Ce-doped concentrations of 2% and 8%.

Fig. 2 presents the surface morphology of SiO_2-TiO_2 nanocomposite films with the Ce-doped concentrations from 2 to 8 mol%. It is obvious that the surfaces of SiO_2-TiO_2 nanocomposite films are homogeneous and crack-free. The surface of 2 mol% Ce-doped nanocomposite film is relatively homogeneous and there is no observation of a phase separation. As can be seen from Fig. 2b-e, when the Ce-doped concentration is increased, the surface morphology of Ce-doped nanocomposite films changes vividly. Nanoparticles with size of 100-200 nm were found to form and distribute quite homogeneously throughout the film. The formation of these particles may be due to phase separation happening when high enough Cerium concentration is introduced into the nanocomposite films.

Fig. 3 illustrates EDS spectra of the Ce-doped 6 mol% SiO_2-TiO_2 nanocomposite film. It is shown that the film contains silicon, titanium, oxygen, and cerium. These elements are the main components of the films. Sodium and magnesium come from the components of the glass substrate. Platinum peaks can be omitted because they originate from the platinum film that coated onto the surface of the sample prior to the SEM/EDS measurement. EDS spectra were collected from different locations (areas) as indicated and marked by the rectangle shapes in the SEM images. The chemical compositions corresponding to each area are presented in Table 1.

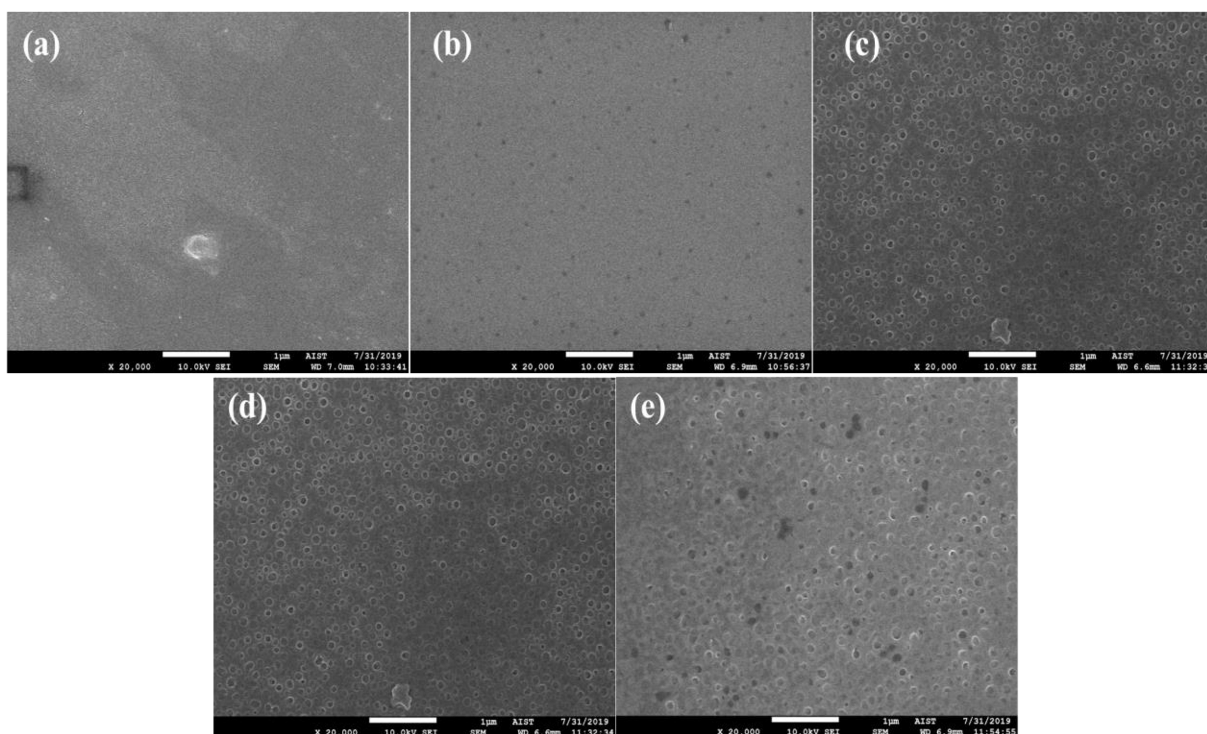


Fig. 2: FE-SEM images of the Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films with Ce-doped concentrations
a) 0% b) 2% c) 4% d) 6% e) 8%

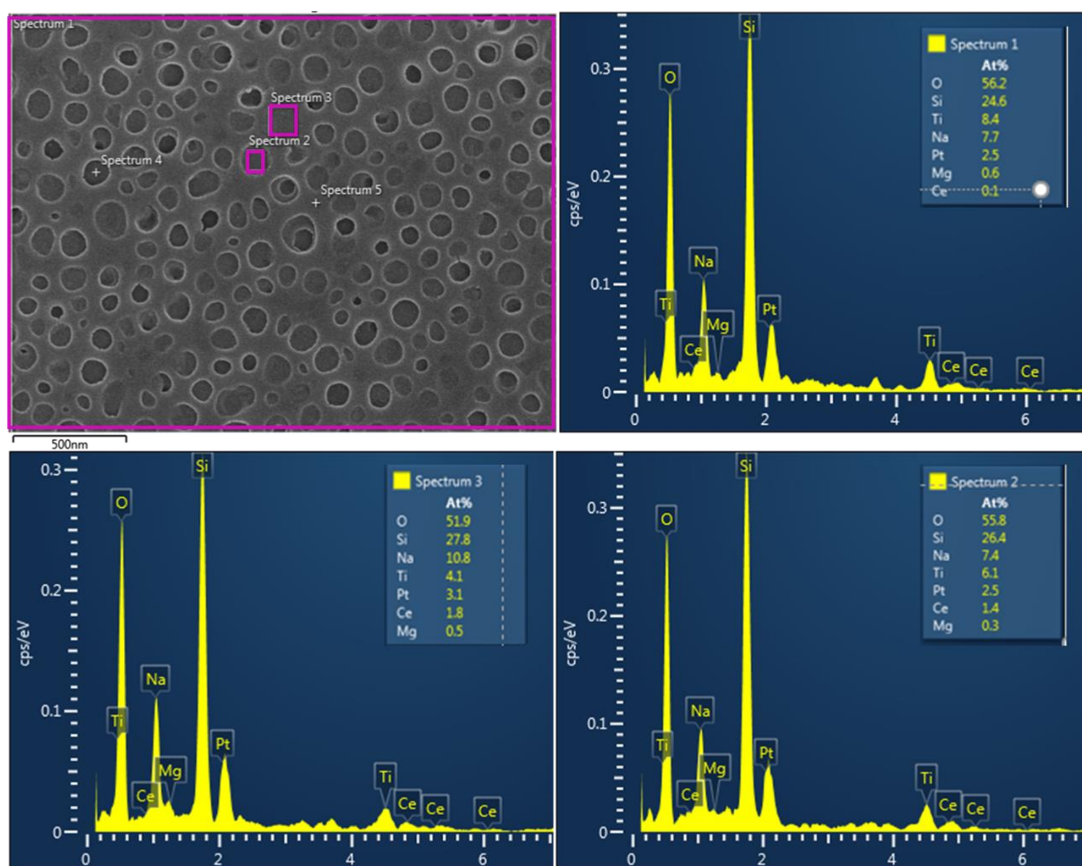


Fig. 3: EDS spectrum of the Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films with doping concentration 6%

Table 1: The ratios of Si/Ti atoms measured at different areas on the surface of the Ce-doped 6% nanocomposite film

Atom	Si	Ti	O	Si/Ti
Initial ratio	7	3		7/3
Spectrum 1	24.6	8.4	56.2	9/3
Spectrum 2	26.4	6.1	55.8	13/3
Spectrum 3	27.8	4.1	51.9	20/3

The EDS results (Table 1) reveal that the Ti concentration inside the nanoparticle (Spectrum 2) is higher than that in the film (Spectrum 3) and vice versa for the Si concentration.

Fig. 4 presents the UV-vis spectrum of the Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films measured in the ranges from 200 to 800 nm (Fig. 4a) and 300 to 410 nm (Fig. 4b). The transmittance spectrum in Fig. 4a shows that the transmittance of films is very high, about 85%, in the visible region (400-800 nm). When Ce is doped into the film, it is found that the transmittance in the UV region is reduced with increasing Ce-doping concentration leading to a red-shift of the spectrum towards longer wavelengths region. In other words, UV radiation has been absorbed by the Ce-doped nanocomposite film and the absorbance of the films is increased with increasing Ce-doping concentration from 2 to 8 molar. In our opinion, this red-shift of the spectrum towards longer wavelengths region is due to the 4f electronic configuration of Ce which allows the excitation of electrons from valance band of TiO_2 to 4f level of Ce. This leads to the generation of electron-hole pairs and the improvement of the visible light absorption, and visible light response[8].

To further investigate the surfaces of the Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films, the wettability behavior of the films was investigated by the water contact angle (WCA) method. Fig. 5 shows the water contact angle measurements for the non-coated sample and the sample coated with a layer of 6 mol% Ce-doped SiO_2-TiO_2 film after being exposed to UV (365 nm) for 30 min. While the WCA of the non-coated sample did not change, the angle of the coated film changes from 43^o to 11^o. This result indicates that the surface of the sample has been transformed from a hydrophilic surface to a super-hydrophilic surface when coating with 6 mol% Ce-doped SiO_2-TiO_2 film. From the literatures, this transformation process can be explained by the creation of surface oxygen vacancies due to the appearance of TiO_2 nanocrystals in the coated film. In such system, the water molecules may travel into the oxygen vacancy sites, leading to the dissociative adsorption of the water molecules on the surfaces of coated film and the photoinduced reconstruction of surface hydroxyl groups. With the increase of adsorbed hydroxyl groups on the film surface, van der Waals forces and hydrogen bond interactions between water molecules and hydroxyl group will increase, leading to the super-hydrophilic properties of the composite film[3,4,6,8].

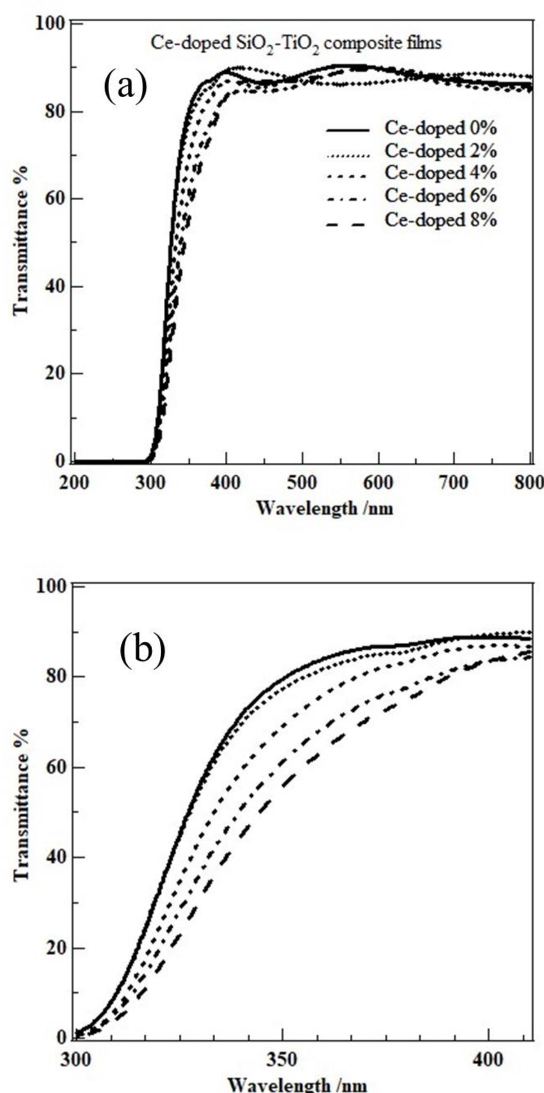


Fig. 4: UV-vis spectrum of the Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films a) the range from 200-800 nm b) the range from 300-410 nm.

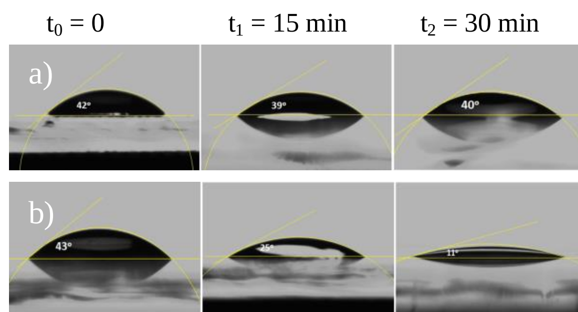


Fig. 5: WCA after UV radiation time of a) No-coated sample and b) Coated film sample.

CONCLUSION

Ce-doped SiO_2-TiO_2 nanocomposite films were fabricated on a glass substrate by a sol-gel method. The films are crack-free and highly transmitted in the visible region. The transmittance spectra of the films are found to red-shift towards longer wavelengths with increasing Ce-doping concentration, indicating the UV absorption ability of the Ce-doped film. The water contact angle measurements reveal that the surface of the sample coated with nanocomposite film doped with 6 mol% Cerium is super-hydrophilic. Thus, the Ce-doped silica-titania nanocomposite films have potential for being used both as an UV protecting layer and a self-cleaning surface of the quart-based engineered stone.

Acknowledgements

This work was carried out at the R&D center of Phenikaa Group and Advanced Institute for Science and Technology (AIST), Hanoi University of Science and Technology.

References

1. N. Mufti, I.K.K. Laila, Hartatiek, A. Fuad, J. Phys. Conf. Ser., 853(1), (2017).

2. N. Rahimi, R.A. Pax, E.M.A. Gray, Prog. Solid State Chem., 44(3), 86-105 (2016).

3. Y. Hendrix, A. Lazaro, Q. Yu, J. Brouwers, World J. Nano Sci. Eng., 05(04), 161-177 (2015).

4. M.A.M.L. Jesus , J.T. Neto, G. Timò, P.R.P. Paiva, M.S.S. Dantas, A. de M. Ferreira, Appl. Adhes. Sci., 3(1), 1-9 (2015).

5. A. Eshaghi A, Bull Mater Sci., 35(2), 137-142 (2015).

6. M. Järn, Q. Xu, M. Lindén, Langmuir, 26(13), 11330-11336 (2010).

7. C.C.G. Gopinathan, IOSR J. Appl. Chem., 4(4), 1-4 (2013).

8. X. Sun, C. Li, L. Ruan, Z. Peng, J. Zhang, J. Zhao, Y. Li . J Alloys Compd., 585, 800-804 (2013).

9. M. Tsega, F.B. Dejene, ECS. J. Solid State Sci. Technol., 5(2), R17-R20 (2016).

KHẢO SÁT ĐẶC TRƯNG VÀ KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP HẠT TiO_2 VÀ GRAPHENE

Đoàn Ngọc Thành[1], Võ Quang Mai[2], Nguyễn Xuân Sáng[3*]

[1]Trường THCS Lê Anh Xuân, 40 đường 762 Hồng Bàng, phường 1, quận 11, Tp. Hồ Chí Minh
[2]Khoa Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh
[3]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh.

*Email: sang_nguyen_xuan@yahoo.com

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano lai giữa hạt nano TiO_2 và graphene bằng phương pháp thủy nhiệt để phát triển các hạt nano TiO_2 trong dung dịch graphene. Kết quả phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X (XRD) và hình thái bề mặt từ hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy sự hình thành TiO_2 pha anatase dạng hạt đồng đều với đường kính ~8 nm. Phản ứng thủy phân được kìm hãm bằng việc sử dụng dung môi hỗn hợp được làm lạnh (5 ^oC) của ethylene glycol (EG) và axit axetic (HAc). Phổ dao động Raman cho thấy hiệu ứng giam giữ phonon lượng tử ở vật liệu lai hóa, thể hiện ở sự dịch chuyển xanh (blue-shift) của mode dao động E_{1g} của pha anatase từ số sóng 144 cm^{-1} với TiO_2 thuần sang 153 cm^{-1} ở vật liệu TiO_2/Gr. Mặt khác, giản đồ XRD cho thấy sự xuất hiện đỉnh C(002) tại 26,25^o của graphene trong vật liệu tổ hợp. Hai kết quả này đã minh chứng cho tương tác giữa hai vật liệu, thể hiện sự lai hóa thành công. Áp dụng phương pháp Tauc (Tauc's plot), năng lượng vùng cấm của vật liệu lai hóa được tính là 3.05 eV, giảm so với vùng cấm của TiO_2 thuần ~3.20 eV. Điều này cũng là lý do giải thích cho sự cải thiện khả năng xúc tác quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy của vật liệu lai hóa. Hơn nữa, từ sự hình thành tiếp xúc dị thể, sự lai hóa đã làm quá trình tách hạt dẫn xảy ra hiệu quả hơn do có dịch chuyển các electron của TiO_2 sang màng graphene, dẫn đến khả năng giảm tái hợp điện tử - lỗ trống, kéo dài thời gian sống của hạt dẫn, từ đó tăng cường hoạt động xúc tác quang.

Từ khóa: Graphene, TiO_2 compozit, tiếp xúc dị thể, xúc tác quang.

GIỚI THIỆU

Ngành dệt nhuộm hình thành và phát triển ở Việt Nam hơn 100 năm, hiện đang phát triển mạnh mẽ và ngày càng chiếm kim ngạch xuất khẩu cao. Đây là nghành mang lại nhiều lợi nhuận kinh tế nhưng cũng gây ô nhiễm môi trường nặng nề. Trong quá trình sản xuất, lượng nước thải ra 12-300m^3/ tấn vải, chủ yếu từ công đoạn nhuộm và nấu tẩy. Các làng nghề truyền thống với qui mô nhỏ,công nghệ thủ công, lỗi thời, không đồng bộ, phát triển tự phát, không có hệ thống nước thải do chi phí thiết kế hệ thống xử lí nước thải dệt nhuộm cao. Tại các nhà máy dệt nhuộm hầu hết đã có hệ thống xử lí nước thải, tuy nhiên nước thải sau khi xử lý thì độ màu vẫn chưa đạt QCVN 13: 2015/BTNMT. Nguyên nhân do nước thải dệt nhuộm có nồng độ hữu cơ cao, thành phần phức tạp và chứa nhiều hợp chất vòng khó bị phân hủy.

Công nghệ xử lí nước thải bằng phương pháp sinh học, vật lý, hóa lý, phương pháp hóa học áp dụng các quá trình oxi hóa thông thường đã không còn đủ sức giải quyết trước các đòi hỏi mới ngày càng cao [1]. Những thành quả của khoa học công nghệ đã dần đưa công nghệ cao, hiện đại vào xử lí nước và nước thải; nổi bật nhất là công nghệ phân hủy khoáng hóa chất ô nhiễm hữu cơ bằng các quá trình oxi hóa nâng cao. Quá trình quang xúc tác (QXT) bán dẫn cũng là một quá trình oxi hóa nâng cao nhờ nguồn ánh sáng vô tận. Quá trình này có nhiều ưu việt như: sự phân hủy các chất hữu cơ có thể đạt đến mức vô cơ hóa hoàn toàn, không sinh ra bùn hoặc bã thải, chi phí thấp, có thể thực hiện trong điều kiện áp suất bình thường và có thể sử dụng chất xúc tác không độc và rẻ tiền [2, 3]. Trong nhiều chất bán dẫn có khả năng QXT như: WO_3, $SrTiO_3$, TiO_2, Fe_2O_3, ZnO, CdS [4-6]. Trong đó, TiO_2 có hoạt tính QXT cao, trơ về mặt hóa học, bền dưới tác dụng của ánh sáng và được minh chứng là phù hợp cho các ứng dụng trong xử lí môi trường. Tuy nhiên, TiO_2 ở dạng nguyên chất có giá trị năng lượng vùng cấm khá

lớn (khoảng 3,05 đến 3,25 eV) nên chỉ bị kích thích bởi ánh sáng tử ngoại gần, hạn chế khả năng ứng dụng thực tế của nó.

Các nhà khoa học đang nghiên cứu để cải thiện khả năng xúc tác quang của vật liệu TiO_2 dựa trên cơ sở sau: Thứ nhất, tìm cách thu hẹp năng lượng vùng cấm của TiO_2, để tận dụng được tối đa nguồn năng lượng ánh sáng mặt trời cho các mục đích QXT bằng các kỹ thuật biến tính TiO_2 khác nhau. Thứ hai, các nhà khoa học cũng quan tâm tới việc kéo dài thời gian sống của các điện tử và lỗ trống kích thích nhằm tăng cường thời gian tương tác của chúng với các chất màu hữu cơ. Do đó việc tạo tiếp xúc dị thể để tăng cường khả năng quang xúc tác đang rất được quan tâm. Gần đây, vật liệu TiO_2 được pha tạp bởi các nguyên tố kim loại, phi kim, hoặc đặc biệt là compozit với graphene, graphene oxit đang được quan tâm nghiên cứu nhiều do chúng thỏa mãn các điều kiện trên để tăng cường khả năng hoạt động QXT cao dưới bức xạ ánh sáng nhìn thấy [7-9].

Hiện nay, các chất xúc tác TiO_2 pha tạp carbon đã thu hút sự quan tâm của giới khoa học trong việc cải thiện hiệu suất xúc tác quang. Graphene đã được sử dụng trong chế tạo vật liệu composite. Ngoài diện tích bề mặt lớn về mặt lý thuyết, graphene còn có cấu trúc liên hợp π-π hai chiều, làm cho nó có độ dẫn điện tử tuyệt vời. Khi kết hợp các tinh thể nano TiO_2 với graphene, các electron TiO_2 bị kích thích có thể chuyển từ dải dẫn (CB) sang graphene thông qua cơ chế thẩm thấu, tăng cường khả năng quang hóa tăng cường đối với sự phân hủy chất hữu cơ so với TiO_2. Ở nghiên cứu này, chúng tôi đi sâu vào phân tích cấu trúc vùng năng lượng và tính chất quang của vật liệu tổ hợp để giải thích cho khả năng tăng cường khả năng quang xúc tác đã được nhiều công bố đưa ra.

THỰC NGHIỆM

a) Hóa chất

Tetraisopropyl titanate (TPT) được cung cấp bởi Merk (Đức), axit axetic (HAc) và ethylene glycol (EG) (Trung Quốc), ethanol (C_2H_6O) (Ấn Độ), graphene (Merk Đức).

b) Qui trình chế tạo vật liệu graphene - TiO_2 (Gr/TiO_2).

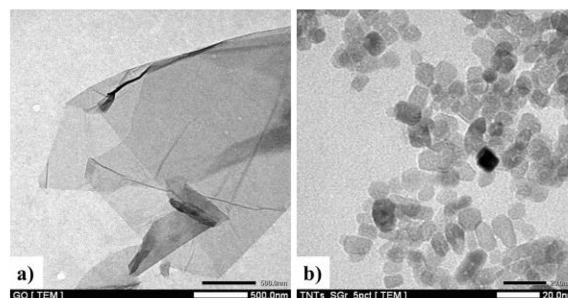
Lấy 3 ml TPT, 15 ml EG và 3 ml HAc khuấy trong bể đá lạnh 5 °C trong 15 phút. Hỗn hợp được thêm từ từ 60 ml nước hòa graphene ướp lạnh và khuấy mạnh 15 phút. Sau đó, được chuyển vào bình thủy nhiệt, gia nhiệt và duy trì ở 180°C trong 10 giờ. Kết tủa màu đen xám được thu bằng cách ly tâm hai lần (4000 vòng/phút, 15 phút) và được rửa bằng etanol nhiều lần để loại bỏ các phần hóa chất không phản ứng và EG còn sót lại. Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô trong lò không khí ở nhiệt độ 80 °C trong 6h, thu được hạt nano TiO_2/Gr có màu đen xám.

c) Các đặc trưng vật liệu

Đặc điểm hình thái và cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM, Joel 1600), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance) và dao động Raman (λ = 633 nm, Renishaw). Khả năng hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu được xác định bằng phổ hấp thụ của dung dịch methylene blue từ bước sóng 400 đến 800 nm bằng máy quang phổ kế UV-Vis Shimazu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

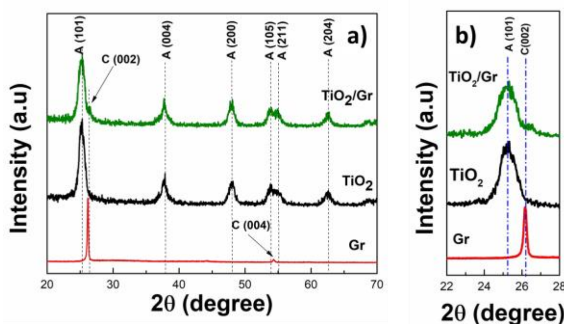
Titan alkoxit cực kỳ nhạy cảm với nước, ở đây là Tetraisopropyl. Sự phân hủy nhanh chóng của tiền chất titan sẽ dẫn đến sự kết tụ của các tinh thể TiO_2 cũng như cản trở sự phát triển đồng nhất của TiO_2 lên màng graphene. Do đó, EG và HAc đã được đưa vào hỗn hợp để đồng kiểm soát tốc độ thủy phân của TPT [10]. Ngoài ra, các hỗn hợp cũng được pha sẵn trong bể nước đá để làm giảm thêm tốc độ thủy phân. Trong quá trình xử lý nhiệt các hạt nano TiO_2 được hình thành trên bề mặt của các tấm graphene.



Hình 1: Ảnh TEM của a) Gr và b) TiO_2/Gr.

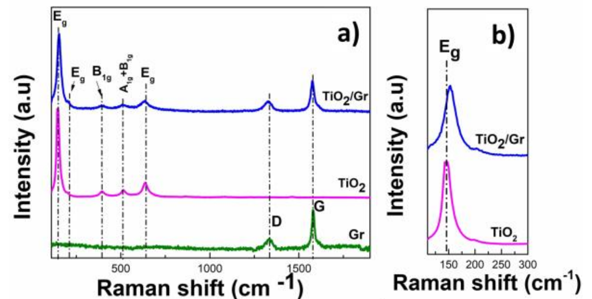
Hình 1 thể hiện ảnh TEM của Gr và TiO_2/Gr đã được chế tạo. Hình 1.a cho thấy các màng đơn lớp graphene có kích thước màng khá lớn cỡ vài micromet vuông. Hình 1b là ảnh TEM của vật liệu TiO_2/Gr cho thấy sự hình thành hạt nano TiO_2 với kích thước khá đồng đều đường kính khoảng 7 - 9 nm. Tuy nhiên, chưa quan sát được rõ ràng các hạt nano TiO_2 đính trên màng graphene.

Sự kết tinh TiO_2 trên bề mặt của Gr cho phép các electron dễ dàng chuyển từ các hạt TiO_2 sang các tấm Gr trong quá trình quang hóa, điều này có thể làm tăng đáng kể sự phân tách các điện tích quang hóa và tăng cường hoạt động xúc tác quang hóa.



Hình 2: Giản đồ XRD của vật liệu graphene và TiO_2/Gr.

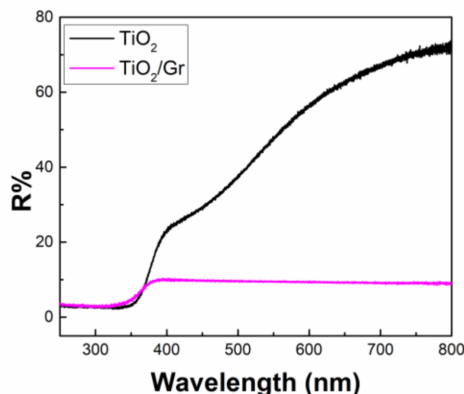
Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng nhiễu xạ tia X thể hiện ở hình 2. Kết quả phân tích giản đồ XRD cho thấy, thành phần pha của các mẫu TiO_2 và TiO_2/Gr đều thể hiện cấu trúc pha anatase với các đỉnh đặc trưng ở góc 2 theta tại: 25.27^o, 37.92^o, 49.97^o, 53.86^o, 62.52^o , 68.59^o lần lượt tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204) [11] . Mặt tinh thể (101) là cấu trúc tinh thể chính của TiO_2 anatase do có cường độ cực đại. Không có pha rutile được phát hiện do nhiệt độ phản ứng thấp được sử dụng trong quá trình chế tạo. Điều này cho thấy graphene không làm ảnh hưởng tới cấu trúc tinh thể của TiO_2. Áp dụng phương trình Scherrer, kích thước hạt trung bình là 8 nm phù hợp với phân tích TEM ở trên. Và tính toán được các hằng số mạng a=3,54, c=9,53Å, phù hợp với các kết quả đã công bố [12,13,14]. Ngoài ra không có sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ khác, chứng tỏ sản phẩm có độ tinh khiết cao. Trong giản đồ XRD, khi nồng độ tăng, thì xuất hiện đỉnh ở 26,25^0 đặc trưng của mặt mạng C(002) của graphene ở các vật liệu TiO_2/Gr điều này chứng tỏ đã pha tạp thành công vật liệu TiO_2 và graphene. Để khẳng định rõ ràng hơn sự tồn tại của vật liệu này, chúng tôi dùng phương pháp quang phổ Raman.



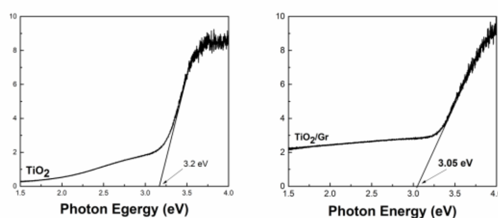
Hình 3: Raman của Gr, TiO_2, TiO_2/Gr.

Hình 3 là phổ dao động Raman của các mẫu Gr, TiO_2, và TiO_2/Gr composite. Các đỉnh đặc trưng của anatase TiO_2 có thể được quan sát rõ ràng tại 144 cm^{-1} (E_{1g}), 394 cm^{-1} (B_{1g}), 637 cm^{-1} (E_{1g}) và tại 512 cm^{-1} (A_{1g} + B_{1g}) [11]. Ở phổ Raman, các đỉnh đặc trưng dao động của graphene thường xuất hiện ở các mode D (1336 cm^{-1}) và G (1580 cm^{-1}) [11]. Hai đỉnh đặc trưng của mode dao động D và G được quan sát lần lượt ở ~1336 cm^{-1} và ~1580 cm^{-1}. Đỉnh D là dao động lệch mạng hoặc lai hóa sp^3 trong cấu trúc lục giác của graphite liên quan tới khuyết tật và rối loạn cấu trúc [15], đỉnh G là dao động trạng thái lai hóa sp^2 của các nguyên tử cacbon [16]. Nhận thấy, đỉnh D và đỉnh G trong vật liệu TiO_2 và TiO_2/Gr không có sự thay đổi. Tỷ lệ cường độ giữa đỉnh D và đỉnh G (I_D/ I_G) đặc trưng cho mức độ khuyết tật trong cấu trúc vật liệu, tỷ lệ này càng cao thì mức độ khuyết tật càng lớn [17]. Tỷ lệ cường độ của I_D/I_G của Gr và TiO_2/Gr tương ứng là 0.44 và 0.60 .Từ kết quả này cho thấy cấu trúc của graphene đã có sự thay đổi, có thể do sự tiếp xúc dị thể của TiO_2 và graphene. Đặc biệt, ở hình 3b cho thấy sự chuyển dịch của mode dao động E_{1g} từ 144 cm^{-1} đến 153cm^{-1} khi có mặt Gr, điều này chứng tỏ có sự tương tác mạnh mẽ giữa hai vật liệu. Tương tác này được cho là hiệu ứng giam giữ phonon lượng tử. Sự tiếp xúc dị thể này, đã làm tăng tốc độ chuyển các electron của TiO_2 sang Gr, dẫn đến khả năng chống tái hợp điện tích hiệu quả, kéo dài thời

gian sống của điện tử, từ đó tăng cường hoạt động xúc tác quang.



Hình 4: Phổ UV vis của TiO_2 và TiO_2/Gr.



Hình 5: Mô hình tính toán E_{bg} của TiO_2 và TiO_2/Gr *(TAUC PLOT).*

Quang phổ UV-vis đã được chứng minh là một kỹ thuật đặc tính quang học hiệu quả để hiểu cấu trúc điện tử của chất bán dẫn. Hình 4 là phổ phản xạ rắn trong vùng UV-vis của TiO_2 và compozit TiO_2 /Gr, tương ứng. Khi composite với Gr, sự hấp phụ của vật liệu tăng lên đáng kể. Khi nồng độ Gr tăng, độ hấp phụ ánh sáng vùng nhìn thấy cũng tăng. Đây là yếu tố quan trọng tiên quyết cho khả năng lưu trữ và thu năng lượng mặt trời để làm tiền đề cho tăng cường khả năng quang xúc tác. Ngoài ra, các mẫu đều cho thấy sự hấp thụ phản xạ điển hình với sự chuyển đổi mạnh mẽ từ vùng UV sang vùng Vis. Sự thay đổi này được xem là xuất phát từ sự chuyển mức của điện tử trong các vùng năng lượng của TiO_2, cụ thể là từ vùng hóa trị sang vùng dẫn (O-2p → Ti-3d) [18]. Phổ Uv-Vis cũng cho thấy sự dịch vùng hấp phụ sang bước sóng dài trong các mẫu composite của TiO_2/graphene, phù hợp với những kết quả đã công bố trước đây . Việc này sẽ thu hẹp bề rộng vùng cấm tạo điều kiện để vật liệu tăng cường khả năng xúc tác quang ở vùng ánh sáng nhìn thấy. Điều này được minh chứng bằng hình 5; bằng tính toán Tauplot của hàm Kubelka-Munk cho kết quả năng lượng vùng cấm của TiO_2 là 3.2 eV và TiO_2/Gr là 3.05 eV. Như vậy, năng lượng vùng cấm của TiO_2 /Gr đã thu hẹp hơn so với TiO_2. Điều này khẳng định sự gia tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu compozit TiO_2/Gr.

Để khẳng định lại các lập luận minh chứng cho khả năng xúc tác quang tốt của vật liệu compozit TiO_2/Gr, chúng tôi tiến hành khảo sát sự phân hủy của vật liệu với dung dịch metylen blue (MB). Thực nghiệm đánh giá hoạt tính QXT của sản phẩm**.**

Quy trình đo xúc tác quang dung dịch MB:

Pha dung dịch MB với nồng độ C = 25.10^{-6} (mol/lít) trong bình định mức để trong buồng tối.

Lấy 250 ml dung dịch MB vào cốc, khuấy trên máy khuấy từ trong buồng tối.

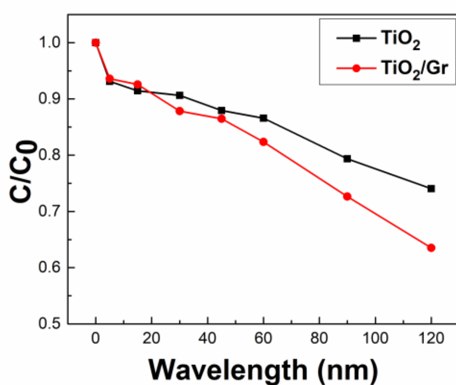
- Cho 0.02 gam vật liệu hấp phụ vào dung dịch MB đang khuấy và hấp phụ trong buồng tối trong 30 phút. Tiếp theo, ở mỗi mốc lấy 10 ml dung dịch MB bằng pipet cho vào cuvet đem ly tâm trong điều kiện tốc độ quay là 4000 vòng/phút với thời gian 10 phút. Sau đó đo độ hấp phụ của mẫu ở khoảng bước sóng 400-800nm bằng máy đo quang UV 1800.
- Ngay sau khi quá trình hấp phụ hoàn thành, chúng tôi bắt đầu đo khả năng xúc tác quang của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời trực tiếp (trời nắng từ 10 h giờ trưa đến 12 giờ ở quận 5 thành phố Hồ Chí Minh. Quá trình xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời được đo tại thời điểm 5,10,15, 30,60, 90,120,150 và 180 phút . Hiệu quả phân hủy của MB có thể được tính toán đơn giản như sau:

$$H(\%) = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100\%$$

Với C_0 là giá trị hấp thụ MB ban đầu của mỗi quá trình, C là giá trị hấp thụ MB theo thời gian tại mỗi lần đo trong quá trình.

Kết quả cho thấy các mẫu vật liệu đều có khả năng phân hủy MB, qua đó thể hiện khả năng xúc tác quang hiệu quả. Mẫu TiO_2/Gr cho hiệu quả xúc tác quang tốt hơn mẫu TiO_2, do các hạt nano TiO_2 đã đính trên các tấm graphene, làm giảm năng lượng vùng cấm và làm các điện tử

nhận năng lượng từ ánh sáng mặt trời và kích thích lan truyền trên tấm graphene (đã minh chứng ở trên); điều này làm cho vật liệu tổ hợp nano TiO_2 và graphene phân hủy MB hiệu quả hơn. Sau 120 phút mẫu TiO_2/Gr 5 % phân hủy 63% MB.



Hình 6: Biểu đồ thể hiện khả năng xúc tác quang của TiO_2 và TiO_2/Gr.

KẾT LUẬN

Vật liệu quang xúc tác nanocompozit TiO_2/Gr được chế tạo thành công bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Để kiểm soát tốc độ phản ứng thủy phân của TPT nhạy cảm với nước, chúng tôi đã sử dụng dung môi hỗn hợp EG và HAc kết hợp với việc làm lạnh trong quy trình tổng hợp. Các hạt nano TiO_2 anatase có kích thước tinh thể trung bình 8 nm được chế tạo và lai hóa đồng thời với Gr. Dao động Raman chỉ ra sự tương tác của hai vật liệu dựa trên sự dịch chuyển của mode dao động E_{1g} từ 144 cm^{-1} sang 153 cm^{-1} khi lai hóa với Gr. Sự tiếp xúc dị thể này đã tách quang điện tử - lỗ trống kích thích bằng việc dịch chuyển các electron của TiO_2 sang Gr, dẫn đến khả năng chống tái hợp của các hạt dẫn hiệu quả, kéo dài thời gian sống của điện tử, và thu hẹp năng lượng vùng cấm xuống 3.05 eV; các tính chất này là cơ chế cơ bản tăng cường hoạt động xúc tác quang của vật liệu tổ hợp.

Tài liệu tham khảo

1. Trần Mạnh Trí, Trần Mạnh Trung (2006), *"Các quá trình oxi hóa* nâng cao trong xử lý nước và nước thải - Cơ sở hóa học và ứng dụng", NXB Khoa học & Kỹ thuật.
2. Malato S., Blanco J., Campos A., Cáceres J., Guillard C., Herrmann J. M., Fernández-Alba A. R. (2003), Applied Catalysis B: Environmental, 42, 349-357.
3. Mills A., Richard H. D., Worsley D. (1993), Chemical Society Reviews., 22, 417-425.
4. Yui T, Kan A, Saitoh C, Koike K, Ibusuki T, Ishitani O: ACS Appl Mater Interfaces 2011, 3(7):2594–2600.
5. Kohno Y, Tanaka T, Funabiki T, Yoshida S: Phys Chem Chem Phys 2000, (11):2635–2639.
6. Eggins BR, Irvine JTS, Murphy EP, Grimshaw J: J Chem Soc Chem Commun 1988, 16:1123–1124.
7. Sang, N. X. et al. Superlattices Microstruct. 121, 9–15 (2018).
8. Võ Thị Thanh Châu. Khảo sát tính chất hấp phụ và xúc tác quang của tổ hợp ống nanotitan oxit và graphene oxit. Luận án tiến sĩ Hóa học 3, 54–63 (2000).
9. Xuan Sang, N., Minh Quan, N., Huu Tho, N., Tri Tuan, N. & Thanh Tung, T. Semicond. Sci. Technol. 34, 025013 (2019).
10. Wang P, Zhai Y, Wang D, Dong S: Nanoscale 2011, 3(4):1640–1645.
11. TiO2 decoration of graphene layers for highly efficient photocatalyst: Impact of calcination at different gas atmosphere on photocatalytic efficiency.
12. Xiang Q, Yu J, Jaroniec M: Nanoscale 2011, (9):3670–3678.
13. Shen J, Yan B, Shi M, Ma H, Li N, Ye M: J.Mater. Chem2011, 21(10):3415–3421
14. Dong P, Wang Y, Guo L, Liu B, Xin S, Zhang J, Shi Y, Zeng W, Yin S, Nanoscale 2012, 4:4641–4649.
15. P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, and Y. Lin, Nanoscale, vol. 4, no. 5, pp. 1800–1804, 2012.
16. S I. and P. S. Lan Ching Sim, a Kah Hon Leong, Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, no. 15. pp. 5315–5322, 2014.
17. W. Wan, F. Zhang, S. Yu, R. Zhang, and Y. Zhou, New J. Chem., vol. 40, no. 4, pp. 3040–3046, 2016.
18. Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prud'homme RK, Aksay IA, Car R: Nano Lett 2007, 8(1):36–41.

ON THE ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF CeO_2/Ppy NANOCOMPOSITE: CYCLIC VOLTAMMETRY TECHNIQUE

Nguyen Thi Nguyet[1,2] , Dang Thi Thuy Ngan[1], Nguyen Duc Dung[1], Pham Hung Vuong[1], Tran Trung[3], Tuan Duong Anh[4], Tu Le Manh[4], Phuong Dinh Tam[4,*]

[1]Advanced Institute for Science and Technology (AIST), Hanoi University of Science and Technology, Vietnam
[2] Faculty of Chemical and Environmental, Hung Yen University of Technology and Education, Vietnam
[3]Hoa Binh University, Hanoi, Vietnam
[4]Faculty of Material Science and Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia, Ha Dong District, Hanoi 12116, Vietnam

* Email: Phuongdinhtam@gmail.com

Abstract:

In this work, the electrochemical deposition process of CeO_2/Ppy nanocomposite was studied using cyclic voltammetry (CV) technique in voltage range from - 0.2 to 1.8 V with the scan rate of 0.7 $V.s^{-1}$. The fabricated nanocomposite was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Electrochemical behavior of nanocomposite was evaluated by means of CV and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The obtained results indicated that the nanocomposites possess good electrical conductivity at an open circuit at a frequency range of 1–100 kHz and amplitude of ±5 mV.

Keywords*:* CeO_2/Ppy, electrochemical deposition

INTRODUCTION

CeO_2 is one of the rare earth oxides with outstanding physical and chemical properties such as good electrical conductivity, optical and catalysis. Therefore, it has been widely used in various fields such as optics [1], energy storage [2], conductive materials [3], ultraviolet absorber materials [4], gas sensors [5], biosensors [6]. In terms of the electrical conductivity, the nanorods structure of the material have been more advantageous compared to the nano particles structure, because it can eliminate the clumping properties of nanoparticles. One of the research directions that attracted the attention of the researchers is to create new materials in form of nanocomposites based on CeO_2 nanorods and conductive polymers (CPs) [1–4], which has mechanical, thermal, electric, and optical properties. There are many methods to synthesize nanocomposite. The most common one is the direct polymerization of monomer pyrrole on CeO_2 particles by cyclic voltammetry (CV) technique [5–8]. Also, CV is a versatile technique to study chemical reactions associated with the processes occurring on the electrode during the electropolymerization.

This work shows a simple method to fabricate CeO_2/Ppy nanocomposite by electrochemical polymerization of pyrrole monomers onto the gold electrode coated with CeO_2 nanorods using the CV. CeO_2 nanorods were synthetized by hydrothermal method using $Ce(NO_3)_3$ as precursor.

EXPERIMENTAL

Materials

Cerium III nitrate hexahydrate ($CeO(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) salt, pure pyrrole and N,N-dimethyl formamide (DMF) were purchased from Sigma Aldrich Co Ltd. USA. H_2SO_4 (98%), potassium hexacyanoferrate (III) ($K_3[Fe(CN)_6]$) and potassium hexacyanoferrate (II) ($K_4Fe(CN)_6]$), phosphate buffer saline (PBS) (pH 7) were purchased from Beijing Chemical Reagent (China). Deionized water was used as a solvent in all the experiments and was purified through a Millipore Milli-Q academic system with a resistivity of 18 $M\Omega.cm^{-1}$.

Sample preparation

CeO_2 nanorods were synthesized by hydrothermal method, which can be seen for details elsewhere [9]. The polymer nanocomposites were prepared via in-situ deposition of Ppy on a gold electrode in a

solution containing 0.1 % pyrrole dissolved in 0.05 M H_2SO_4 acid medium as the electrolyte by CV method using a conventional three-electrodes electrochemical cell. This process was carried out under magnet stirring. The cell was consisted by the following: the working electrode was a gold electrode (GE), which was fabricated by sputtering 10 nm Cr and 200 nm Au onto a ~150 nm thick silicon-dioxide layer thermal grown on top of a silicon wafer, and was deposited by a thin film CeO_2 nanorods via spin coating. To create CeO_2 thin film by spin coating method, CeO_2 nanorods are dispersed in a solution containing DMF before being spun onto the electrode surface. The electrode, after being spin-coated, are incubated at high temperature to decompose all DMF in the covered material, CeO_2; A saturated Ag/AgCl electrode and a platinum plate were used as the reference and counter electrodes, respectively. CV was performed in the range of -0.2 ÷ 1.0 V with scan rates of 10÷100 mV.s^{-1}, at room temperature.

EIS measurements

IM6-impedance analyzer with IM6-THALES software was used to investigate the electrochemical properties of CeO_2/Ppy nanocomposite in PBS solutions contain 20 mM $Fe(CN)_6^{3/4-}$ as a redox probe. The CeO_2/Ppy nanocomposite-modified electrode was used as working electrode, counter electrode was Pt electrode. Ag/AgCl electrode was used as a reference electrode. All of the tests were conducted in an open circuit at a frequency range of 1–100 kHz and amplitude of ± 5 mV. Nyquist plots were recorded, and differences in electron transfer resistance (R_{et}) were considered changing of conductivity of materials.

Instrumentation

Synthesis of CeO_2/Ppy nanocomposites process was performed by the CV technique in a commercial Potentiostat/Galvanostat, which includes IM6-THALES software installed in a PC, that allowed the experiment control and data collection. The morphology of CeO_2 nanorods was observed through the field emission scanning electron microscopy (FESEM), JEOL JSM-7600F. The CeO_2/Ppy nanocomposite film were characterized by Fourier transform infrared spectrophotometer (Shimadzu, FTIR Affinity-1S, and Japan) using the wave number range of 400 – 4000 cm^{-1} in the transmittance mode. Elemental analysis of the obtained composite was carried out using energy dispersed X-ray spectroscopy (EDS) technique integrated in the FESEM system. The structural determination was performed in a D/Max 2500V/PV X-ray diffractometer using Cu Kα with the wavelength radiation λ = 1.54060 Å.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrochemical synthesis of Ppy/CeO₂ nanocomposite

Figure 1 shows the CV traces recorded in the system GE/CeO_2/0.1 % Ppy in 0.05 M H_2SO_4 acid solution with scan rates of 10, 40, 70, and 100 mV.s^{-1}. In the forward scan, one can observe the formation of a peak located between 0.2 V and 0.96 V. This peak can be associated with the oxidation process of the Ppy to cause the electropolymerization. After the peak, the markedly increase in the current density can be attributed to the oxidation of the medium. In the backward scan, there is no peak formation, indicating that the reduction reaction cannot be occurred once the polymer has been previously coated on the GE from the forward scan. Therefore, the process can be considered irreversible.

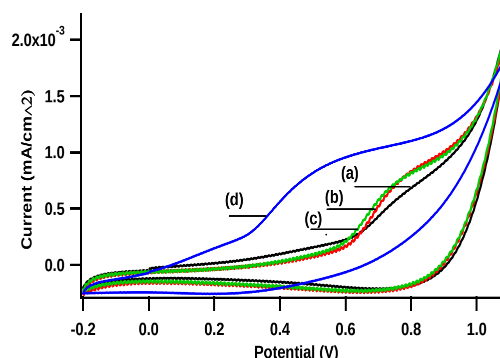


Figure 1: CVs recorded in the system GE/CeO_2/ 0.1% Ppy with at scan rates of 10, 40, 70, and 100 mV.s^{-1}, at room temperature. The scan is started at -0.2 V in the positive direction.

Furthermore, when the scan rate increases, in general, the current density increases. It is clear that at the current density the scan rate of 100 mV. s^{-1} is higher than that of the others. This can be explained by the fact that the higher scan rate can bring more elements active to the surface of electrode, so that the redox reactions and the electron transfer can take place easier, which makes the response current become higher.

FESEM images of CeO_2, Ppy and CeO_2/Ppy nanocomposites

FESEM images were employed to examine CeO_2, Ppy and CeO_2/Ppy nanocomposites morphologies. Figure 2a depicts the FESEM images of pure CeO_2, synthesized by hydrothermal method. Figure 2b shows FESEM images of pure Ppy, electrochemical synthesized by CV method in conventional three electrodes cell. It can be observed that pure CeO_2 nanorods dimensions are approximately 200 nm in length and 20 nm in width (Figure 2a), while the pure Ppy has a uniform spherical flower like shape with some of these uniform spherical flowers less than 100 nm (Figure 2b).

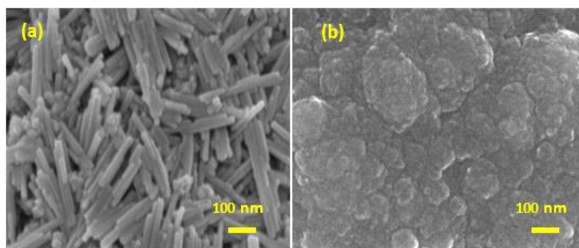


Figure 2: FESEM images of (a) pure CeO_2 and (b) pure Ppy.

Figure 3 shows FESEM images of CeO_2/Ppy nanocomposites was electrochemically obtained by the CV method at different scan rates.

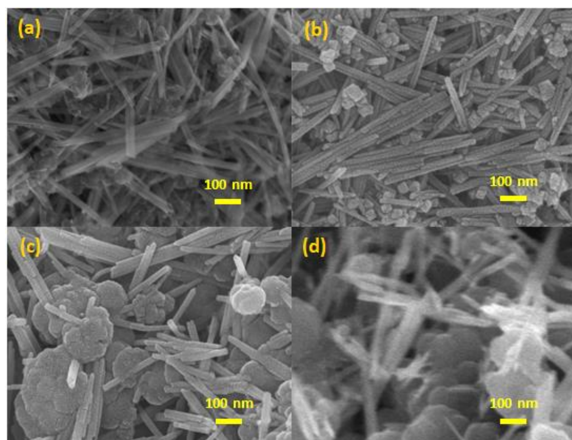


Figure 3: FESEM images of CeO_2/Ppy nanocomposites at difference scan rates: (a) 10 $mV.s^{-1}$; (b) 40 $mV.s^{-1}$; (c) 70 $mV.s^{-1}$; (d) 100 $mV.s^{-1}$.

One can observe that the obtained samples were composed of CeO_2 nanorods alternated with Ppy. This is verified by the EDS element analysis shown in Figure 4. The ratio of Ppy in nanocoposites was increased when increasing the scan rate from 10 $mV.s^{-1}$ to 70 $mV.s^{-1}$ at the same number of scan (Fig. 3a, b, and c). It seems to be unchanged when the scan rate is 100 $mV.s^{-1}$ (Fig. 3d).

It is easy to see that the EDS spectrum of CeO_2/Ppy nanocomposite (Figure 4) consists of only elements: C, O, Ce, N. Whereas, C and N are the main components in Ppy, Ce and O are the two elements in the composition of CeO_2. This suggests that CeO_2/Ppy nanocomposite is not contaminated with impurity elements during the fabrication process.

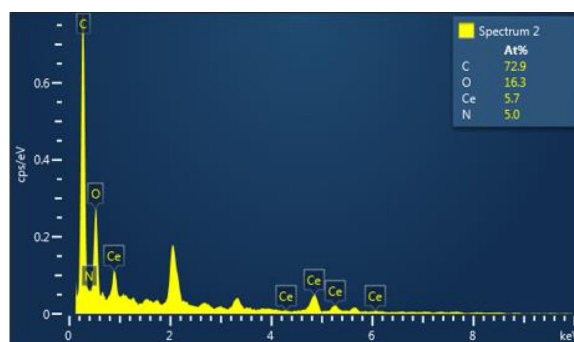


Figure 4: EDS spectrum of CeO_2/Ppy composite film.

FTIR measurements

The FTIR spectroscopy was used to find the functional groups present in the polymer nanocomposite films, and also to study the interaction between CeO_2 nanorods and Ppy blend.

Figure 5 shows that the FTIR spectra of Ppy (curve (a)) and CeO_2/Ppy (curve (b)) have the same shape, with the similar peak as that corresponding to Ppy. In all FTIR spectra of Ppy and Ppy/CeO_2 nanocomposites, a wide band is observed near 3400 cm^{-1} is associated with the presence of N-H stretching vibrations of pyrrole ring [9,10]. The peak near 2930 cm^{-1} is due to C-H stretching [6]. The spectrum of the PPy showed the typical absorbance peaks at 1465 cm^{-1} corresponding to the symmetric and antisymmetric stretching modes of the PPy ring, respectively [8]. The characteristic peaks around 1190 and 980 cm^{-1} are consistent with the C-N bond vibrations and out-of-plane deformation C-C bond vibrations, respectively [7]. The peak near 1050 cm^{-1} is due to the in-plane C-H bending. The peaks in the range of 400–600 cm^{-1} are associated with the asymmetric, and symmetric vibrations of Ce-O [7].

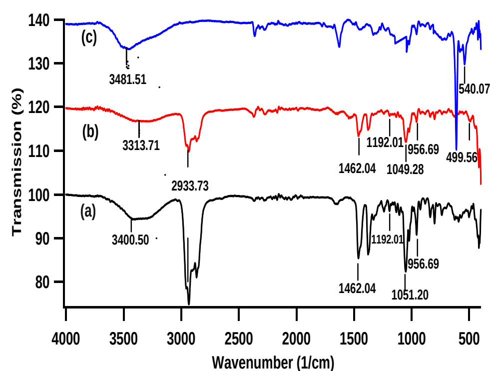


Figure 5: FT-IR spectra of: (a) Ppy; (b) CeO_2/Ppy, and (c) CeO_2

Table 1: FT-IR peak assignment of Ppy, Ppy/CeO_2

Wave number of Ppy (cm^{-1})	**Wave number of CeO_2/Ppy (cm^{-1})**	**Wave number of CeO_2 (cm^{-1})**	**Peak assignment**
3400.5	3313.71		N-H stretching
2933.73	2933.73		C-H stretching
1462.04	1462.04		PPy ring
1192.01	1192.01		C-N vibrations
1051.20	1049.28		In plane C-H bending
956.69	956.69		out-of-plane deformation C-C bond vibrations
	499.56	540.07	Ce-O vibrations

The spectrum of pure CeO_2 (Fig.4 (c)) show the characteristic peak of CeO_2 at 540.07 cm^{-1} and a wide band at 3481.51 cm^{-1} is due to the presence of the remaining water in the sample. The peaks assignment of CeO_2, Ppy and CeO_2/Ppy nanocomposite were shown in the Table 1. The results obtained by FT-IR support the observation given by FESEM images on the evidence of the formation of the CeO_2/Ppy nanocomposites on the gold electrode.

X-ray spectrum and EDS analysis of CeO_2/Ppy nanocomposite

X-ray diffraction (XRD) was used to study the structural properties of the material. In this work, the XRD studies were used to find the influence of CeO_2 on CeO_2/Ppy nanocomposites. The X-ray patterns of Ppy, CeO_2 nanorods, and CeO_2/Ppy nanocomposite are shown in Figure 6.

The XRD pattern of Ppy does not have any peak, indicating that Ppy is in amorphous form, which perfectly fits the natural form of Ppy. Whereas, the sharp peaks observed in XRD pattern of CeO_2/Ppy nanocomposites and pure CeO_2 nanorods correspond to (111), (200), (220), (311), (222) planes with their respective 2θ values: 28.55; 33.08; 47.48; 56.34 and 59.09. There was a significant change between XRD pattern of CeO_2/Ppy nanocomposites and pure CeO_2. Specifically, the diffraction intensity characteristic peaks of CeO_2 exhibit much higher than CeO_2/Ppy nanocomposite. This may be due to the presence of Ppy alternated with CeO_2, which prevent to the diffraction produced by the crystalline surfaces of CeO_2, resulting in reduced diffraction intensity. However, the composite formation did not alter the crystal structure of CeO_2 due to the fact that the diffraction peak position remains unchanged in the XRD pattern.

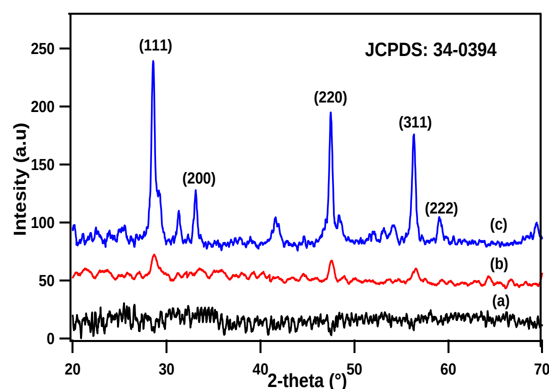


Figure 6: XRD patterns of: (a)- Ppy; (b)- CeO_2/Ppy; (c)- CeO_2 nanorods

The characteristic properties of CeO_2/Ppy nanocomposite also were investigated by EIS spectrum as the following section.

EIS spectrum of bare electrode, CeO_2 and CeO_2/Ppy modified electrode

The EIS spectrocopy has used to investigated the change of electrochemical behavior of CeO_2 and CeO_2/Ppy nanocomposite. The spectrum of bare electrode, CeO_2 modified electrode and CeO_2/Ppy modified electrode in PBS solutions contain 20 mM $Fe(CN)_6^{3/4-}$ as a redox probe with an open circuit at a frequency range of 1–100 kHz and amplitude of ±5 mV, shown in Figure 7. When the bare electrode was immersed in a buffer solution containing the redox probe, a semicircle was formed because of the redox probe was reduced. The electrons were

transferred between the two electrodes via the redox probe $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, which was unblocked by any monolayer on the electrode surface, indicated a low charge transfer resistance (R_{et}) at 66.8 Ω. When the electrode surface was coated by a layer of CeO_2 nanorods, which could hinder the electron transfer of the redox probe $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ to the electrode surface. As a result, the R_{et} increased approximately 7340 Ω. However, the EIS spectrum of CeO_2/Ppy nanocomposite shows that the R_{et} drastically reduced to 241.91 Ω. Results confirmed that the electrical conductivity of CeO_2 nanorods has been significantly improved when forming composite with Ppy. In other words, CeO_2/Ppy nanocomposite has good electrical conductivity.

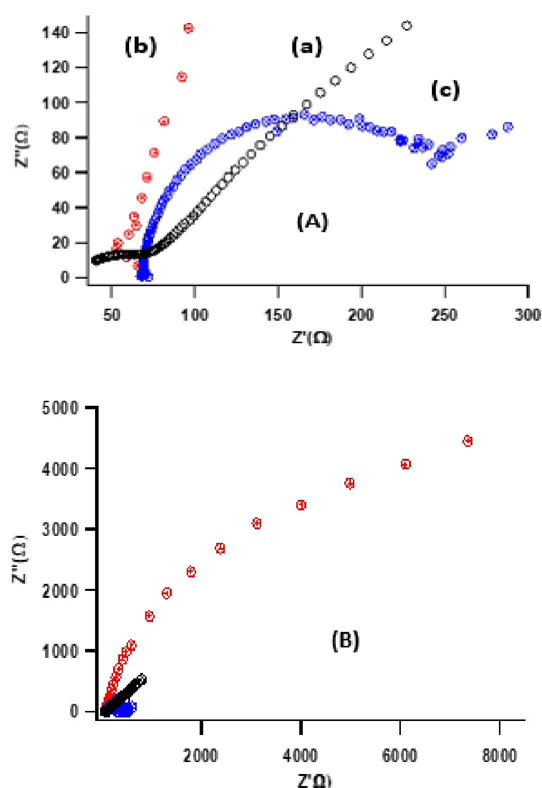


Figure 7: EIS spectrum(A): (a)- Au; (b)- Au/CeO_2; (c)- Au/CeO_2/Ppy and (B): (A) in large scale.

CONCLUSSION

In summary, CeO_2/Ppy nanocomposites have been directly synthesized on CeO_2 nanorods modified gold electrode surface using cyclic voltammetry method in voltage range from - 0.2 to 1.8 V with the scan rate of 0.7 V s^{-1}. The EDS spectrum and X-ray pattern indicated that the obtained composites have no impurity elements. Also, EIS measurements have shown that the composites possess good electrical conductivity. Therefore, it can be a potential material for various applications such as electrical materials, biomedical materials or biosensor.

Acknowledgment

This work is funded by Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (Grant No. 103.02-2015.50).

References

[1] A. Galembeck and O. L. Alves, *Synth. Met.*, vol. 84, no. 1997, pp. 151–152, 1997.

[2] F. Y. Chuang and S. M. Yang, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 320, no. 1, pp. 194–201, 2008.

[3] E. Kumar, P. Selvarajan, and D. Muthuraj, *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 20, pp. 7148–7156, 2012.

[4] M. B. Gumpu, N. Nesakumar, S. Sethuraman, U. M. Krishnan, J. B. B. Rayappan, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 199, pp. 330–338, 2014.

[5] A. Yussuf, M. Al-Saleh, S. Al-Enezi, and G. Abraham, *International Journal of Polymer Science*, vol. 2018. pp. 1–8, 2018.

[6] M. K. Mohanapriya, Kalim Deshmukh, M. Basheer Ahamed, K. Chidambaram, S. K. Khadheer Pasha, *Materials Today*: Proceedings 3, pp. 1864–1873, 2016.

[7] A. Madhan Kumar, R. Suresh Babu, Suresh Ramakrishna, Ana L.F. de Barros, *Synthetic Metals*, vol. 234, pp. 18–28, 2017.

[8] X. Wang, T. Wang, D. Liu, J. Guo, and P. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, no. 4, pp. 866–874, 2016.

[9] Nguyen Thi Nguyet, Le Thi Hai Yen, Vu Y. Doan, Nguyen Luong Hoang, Vu Van Thu, Hoang lan, Tran Trung, Vuong-Hung Pham, Phuong Dinh Tam, *Materials Science and Engineering C, vol. 96, pp.* 790-797, 2019.

[10] Abdirahman Yussuf , Mohammad Al-Saleh, Salah Al-Enezi , and Gils Abraham, *International Journal of Polymer Science*, vol. 2018.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HẠT NANO ĐỒNG KIM LOẠI ỨNG DỤNG TRONG CẢM BIẾN ĐO MÀU

Nguyễn Tuấn Anh[1], Ngô Xuân Đinh[2], Đoàn Quảng Trị[3,*], Vũ Ngọc Phan[4], Lê Anh Tuấn[4,*]

[1] Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
[2] Trường ĐH Công nghệ Giao thông Vận tải, số 54 Triều Khúc, Hà Nội
[3] Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội
[4] Viện Nghiên cứu nano, Trường Đại học Phenikaa, phường Yên Nghĩa, quận Hà Đông, Hà Nội

*Email: dqt711@gmail.com và tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Hạt nano đồng (Cu) đang nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà nghiên cứu vì các đặc tính quang, xúc tác hữu ích như các hạt nano vàng và bạc nhưng chi phí thấp hơn. Các hạt nano đồng hiện nay được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau, bao gồm cả nông nghiệp, kỹ thuật công nghiệp và công nghệ. Trong nghiên cứu này, chúng tôi đưa ra một phương pháp đơn giản tổng hợp hạt nano đồng sử dụng phương pháp hóa ướt. Đặc tính của vật liệu nano đồng được khảo sát bằng các phương pháp quang phổ UV-vis, nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả nghiên cứu chỉ ra cảm biến đo màu dựa trên các nano đồng có độ nhạy cao với thiram. Vật liệu nano đồng kim loại với kích thước điều khiển được sẽ trở thành vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng phát hiện hóa chất bảo vệ thực vật (e.g., thiram) trong môi trường.

Từ khóa: Hạt nano đồng, cảm biến đo màu, thiram

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, vật liệu nano đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước do sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ nano đã mang lại nhiều ứng dụng thực tiễn trong khoa học và đời sống [1]. Hạt nano đồng nhận được nhiều sự chú ý bởi vì các tính chất đặc biệt của chúng như khả năng kháng khuẩn, kháng nấm, xúc tác, hiệu ứng plasmon bề mặt [2, 3]. Chính vì vậy, vật liệu này có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực như: kháng vi sinh vật, diệt khuẩn, xúc tác, quang học [2, 3, 4]

Nano đồng được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như: khử muối kim loại [5], nhiệt vi sóng [6], phương pháp bức xạ [7], kỹ thuật vi nhũ [8], kỹ thuật siêu tới hạn [9], dùng laze [10], phương pháp polyol [11]... Việc điều khiển kích thước, hình dáng cũng như sự ổn định của hạt nano Cu trong dung dịch chủ yếu dựa trên việc sử dụng, lựa chọn các chất khử và chất ổn định. Ví dụ, khử $CuSO_4.5H_2O$ bằng NaH_2PO_2 với chất bảo vệ là PVP, chất hoạt động bề mặt là CTAB tạo ra các hạt nano đồng với kích thước ~10nm [7].

Hiện nay thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng tràn lan và không có kiểm soát trong nông nghiệp. Ngoài tác dụng diệt dịch bệnh, các loại cỏ và sâu bệnh phá hoại mùa màng thì chúng có thể gây hại cho môi trường như ô nhiễm đất và nước, từ đó ảnh hưởng trực tiếp đến con người. Với sự quan tâm ngày càng lớn đối với môi trường cũng như sức khỏe con người, loại bỏ các chất gây ô nhiễm đã trở thành tâm điểm chú ý của các nhà nghiên cứu trong thời gian gần đây. Thiram, tetramethylthiuramdisulfide, là một hợp chất dithiocarbamate đã được sử dụng làm thuốc diệt nấm, chúng được sử dụng trên toàn thế giới không chỉ trong nông nghiệp mà còn trong ngành công nghiệp cao su [12].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày quy trình chế tạo hạt nano đồng dùng chất khử $NaBH_4$ và chất hoạt động bề mặt là Tween 80. Các hạt nano đồng được thử nghiệm ứng dụng cho phát hiện thiram trong nước trên cơ sở cảm biến đo màu.

THỰC NGHIỆM

Đồng (II) clorua ($CuCl_2$), natri borohydrua ($NaBH_4$), Tween 80 và thiram có nguồn gốc từ Shanghai Chemical Reagent Co. Ltd.

0,35 g $CuCl_2$ và 1ml Tween 80 được hòa tan hoàn tàn vào 30 ml nước cất; 0,2 g $NaBH_4$ được hòa tan trong 5ml nước cất. Hỗn hợp dung dịch $CuCl_2$ và Tween 80 được hòa tan với nhau trong bình cầu đáy tròn và khử khí trong 10 - 15 phút để phản ứng được thực hiện trong môi trường khí trơ với khí argon. Sau đó $NaBH_4$ được tiêm

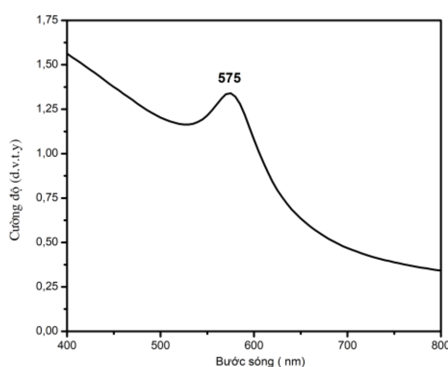
từ từ vào hỗn hợp dung dịch $CuCl_2$ và Tween 80 với tốc độ 0,1 ml/phút. Sau 50 phút, phản ứng kết thúc, thu được hỗn hợp dung dịch màu nâu sẫm.

Dung dịch nano đồng sau khi tổng hợp được đo UV-vis (HP 8453 spectrophotometer). Cấu trúc tinh thể của hạt nano đồng được phân tích bởi phổ nhiễu xạ tia X (XRD, Equinox 5000) dùng bức xạ Cu Ka (λ=0,154 nm).

Dung dịch hóa chất cần phân tích đã được chuẩn bị bằng cách hòa tan một lượng thiram cần thiết trong nước cất. 0,1 ml dung dịch nano đồng được thêm vào dung dịch thiram. Quan sát sự thay đổi màu bằng cảm quan mắt thường và tiến hành đo UV-Vis. Thử nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng.

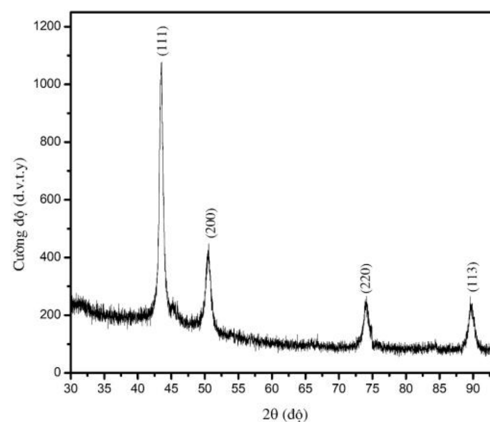
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong nghiên cứu này, nano đồng kim loại được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học từ đồng (II) clorua. Dung dịch nano đồng tạo thành được đo phổ UV-vis (hình 1), kết quả cho thấy sự xuất hiện đỉnh phổ hấp thụ tại 575 nm. Đây là đỉnh đặc trưng của hạt nano đồng do hiệu ứng plasmon bề mặt (SPR) [13]. Điều này minh chứng rằng có sự tạo thành hạt nano đồng kim loại trong dung dịch.

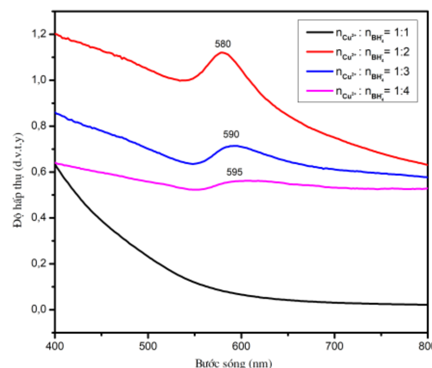


Hình 1: Phổ hấp thụ UV-vis của hạt nano đồng

Sự tạo thành của hạt nano đồng kim loại được xác nhận bởi kết quả Xray của mẫu (hình 2). Trong giản đồ nhiễu xạ tia X, ta thấy sự xuất hiện 4 đỉnh có cường độ cao nhất tại vị trí các góc 2θ = 43,54° (d = 1,413 Å); 50,54° (d =1,169 Å); 74,07° (d = 1,025 Å); 89,74° (d = 1,173 Å) tương ứng với các mặt tinh thể (111), (200), (220), (113) thuộc ô mạng Bravais trong cấu trúc FCC của kim loại đồng. Các vị trí đỉnh nhiễu xạ này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu thẻ chuẩn JCPDS 85-1326. Kết quả XRD của mẫu không xuất hiện đỉnh lạ chứng tỏ các hạt nano đồng tạo ra có độ tinh khiết cao.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt nano đồng

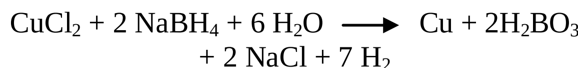


Hình 3: Phổ hấp thụ UV-Vis các mẫu nano Cu phụ thuộc tỉ lệ nồng độ $NaBH_4/Cu^{2+}$

Hình 3 biểu thị kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu nano đồng ở các nồng độ chất khử $NaBH_4$ khác nhau. Kết quả cho thấy ở tỉ lệ $NaBH_4/Cu^{2+}$ =1:1 chưa xuất hiện đỉnh hấp thụ đặc trưng của nano đồng do lượng chất khử chưa đủ để khử ion Cu^{2+} về Cu^0. Khi tăng lượng chất khử $NaBH_4$ thì các mẫu đều hấp thụ các bước sóng dao động trong khoảng 580-595 nm, đây là khoảng bước sóng đặc trưng của dung dịch keo nano đồng. Đồng thời khi tăng nồng độ chất khử thì vị trí các đỉnh hấp thụ cực đại cũng dịch chuyển dần về phía bước sóng lớn hơn từ 580nm (2:1), 590nm (3:1), 595nm (4:1). Điều này có thể giải thích là khi lượng $NaBH_4$ quá lớn thì quá trình khử xảy ra quá nhanh, không kiểm soát được tốc độ hình thành mầm tinh thể và lượng hạt nhân sinh ra nhiều trong thời gian ngắn, các hạt nano đồng tạo thành dễ có khả năng keo tụ do sự va chạm nên có xu hướng hình thành các hạt có kích thước lớn hơn. Mặt khác, khi tăng lượng chất khử $NaBH_4$ thì hiệu suất hình thành các hạt nano sẽ tăng và cường độ hấp thụ đạt cực đại ở tỉ lệ $NaBH_4/Cu^{2+}$ =2:1,

kết quả này thể hiện khá rõ trên hình 3. Nếu tiếp tục tăng nồng độ chất khử $NaBH_4$ thì cũng không làm tăng thêm hiệu suất tạo ra các hạt nano đồng nên cũng không cần thiết sử dụng $NaBH_4$ dư.

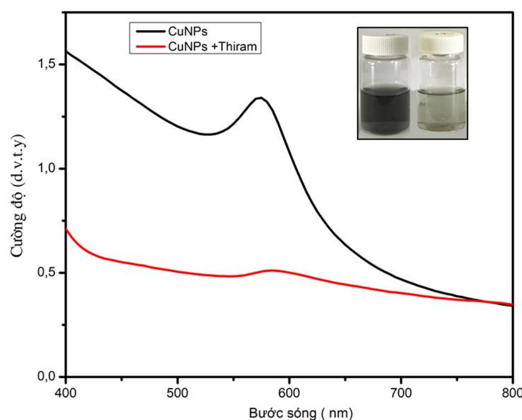
Sự hình thành các hạt nano đồng xảy ra theo cơ chế sau:



$$CuCl_2 + 2\ NaBH_4 + 6\ H_2O \longrightarrow Cu + 2H_2BO_3 + 2\ NaCl + 7\ H_2$$

Như vậy, kết quả về lý thuyết và thực nghiệm đều cho thấy tỉ lệ $NaBH_4/Cu^{2+}$ thích hợp nhất cho quá trình tạo nano đồng là 2:1. Tại tỉ lệ này cho độ hấp thụ cao nhất với bước sóng nhỏ nhất. Tỉ lệ này cũng phù hợp với một số kết quả nghiên cứu trước đây [14, 15].

Các hạt nano đồng được thử nghiệm ứng dụng cho phát hiện thiram trong nước trên cơ sở cảm biến đo màu. Hạt nano đồng kim loại được thêm vào dung dịch chứa thiram bằng và theo dõi trực quan sự thay đổi màu sắc bằng cảm quan mắt thường và phổ UV-vis của các mẫu. Hình 4 cho thấy sự thay đổi màu sắc có thể nhìn thấy rõ rệt cũng như sự thay đổi về phổ UV-vis trong trường hợp dung dịch có chứa thiram.



Hình 4: Phổ UV-vis của dung dịch hạt nano đồng chứa và không chứa thiram (5 µM); Ảnh của các dung dịch (hình góc bên phải).

Kết quả nghiên cứu chỉ ra hạt nano đồng có khả năng ứng dụng trong cảm biến đo màu phát hiện thiram trong nước.

KẾT LUẬN

Hạt nano đồng đã được chế tạo thành công bằng phương pháp khử hóa học sử dụng Tween 80 làm chất ổn định bề mặt. Kích thước hạt nano đồng có thể điều khiển được thông qua sự thay đổi tỉ lệ tiền chất và chất khử. Hạt nano được thử nghiệm trong cảm biến đo màu phát hiện thiram và cho thấy độ nhạy tốt. Với ưu thế về giá thành, hạt nano đồng sẽ trở thành vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong phát hiện và xử lý thiram trong nước.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NCCB mã số **103.02-2018.48** được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED).

Tài liệu tham khảo

1. M. Salavati-Niasari and F. Davar, *Mater. Lett.*, 63, 3–4, 441–443 (2009).

2. M. Li *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 40, 35411–35418 (2017).

3. Y. Guo, F. Cao, X. Lei, L. Mang, S. Cheng, and J. Song, *Nanoscale*, 8, 9, 4852–4863 (2016).

4. T. Pasinszki *et al.*, *New J. Chem.*, 42, 2, 1092–1098 (2018).

5. S. De and S. Mandal, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 421, 72–83 (2013).

6. Meshesha, B. T., Barrabés, N., Medina, F., & Sueiras, J. E*Nanotechnology* 1, 87-91, (2009).

7. X. F. Tang, Z. G. Yang, and W. J. Wang, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 360, 1–3, 99–104 (2010).

8. C. Yong *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 106, 48, 12366–12368 (2002).

9. M. Kidwai, N. K. Mishra, V. Bansal, A. Kumar, and S. Mozumdar, *Tetrahedron Lett.*, 48, 50, 8883–8887 (2007).

10 S. Chen and J. M. Sommers, *J. Phys. Chem. B*, 105, 37, 8816–8820 (2001).

11 H. Zhu, C. Zhang, and Y. Yin, *Nanotechnology*, 16, 12, 3079–3083 (2005).

12. O. M. S. Filipe, S. A. O. Santos, M. R. M. Domingues, M. M. Vidal, A. J. D. Silvestre, and E. B. H. Santos, *J. Hazard. Mater.*, 279, 125–132 (2014).

13. A. T. Shah *et al.*, *Arab. J. Chem.*, 9, 4, 537–541 (2016).

14. Q. M. Liu, D. B. Zhou, Y. Yamamoto, R. Ichino, and M. Okido, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.*, 22, 1, 117–123 (2012).

15. T. Abeywickrama, N. N. Sreeramulu, L. Xu, and H. Rathnayake, *RSC Adv.*, 6, 94, 91949–91955 (2016).

CHẾ TẠO ĐẾ SERS BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐƠN GIẢN SỬ DỤNG DÂY NANO SILIC VÀ HẠT NANO BẠC TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP XANH

Phạm Ngọc Linh[1], Nguyễn Hữu Tùng[1], Lương Hoài Thu[1], Nguyễn Văn Thái[1], Nguyễn Thị Thúy[2], Lưu Thi Lan Anh[1], Nguyễn Hữu Lâm[1], Nguyễn Công Tú[1,*]

[1]Viện Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Khoái Châu, Hưng Yên

*Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Đế SERS được tổng hợp bằng cách nhỏ phủ các hạt nano bạc lên đế SiO_2/Si đã mọc dây nano silic. Các hạt nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp xanh sử dụng các chất hoạt động bề mặt và chất khử thân thiện với môi trường - axit citric và axit axetic. Các dây nano Silic được mọc trực tiếp trên các đế SiO_2/Si bằng phương pháp bốc bay nhiệt sử dụng bột Silic. Sự phân bố về kích thước của các hạt nano bạc đã được khảo sát bằng phổ UV-vis. Kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường được sử dụng để nghiên cứu hình thái của hạt nano bạc và dây nano silic. Hiệu ứng SERS được khảo sát thông qua việc phát hiện Methylen Blue với nồng độ thấp ~ 10^{-6} M. Kết quả cho thấy đế SERS có hệ số khuếch đại tín hiệu xấp xỉ 2600 lần. Kết quả bước đầu này cho thấy tiềm năng phát triển đế SERS bằng cách phủ các hạt nano bạc tổng hợp bằng phương pháp tổng hợp xanh trên các loại đế khác nhau.

Từ khóa*:* Hiệu ứng SERS, phương pháp tổng hợp xanh, hạt nano Bạc, dây nano silic.

GIỚI THIỆU

Hạt nano bạc (Silver Nanoparticle – Ag NP), do có những tính chất đặc biệt như tính năng dẫn điện tốt, tính kháng khuẩn cao, tính chất cộng hưởng plasmon bề mặt, độ bền hóa học cao, khả năng phân tán ổn định trong các loại dung môi khác nhau và thân thiện với môi trường, nên đã và đang thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong nước và quốc tế [1]. Từ đầu thế kỷ XIX đến nay đã có không ít các nghiên cứu về hạt nano Bạc được ứng dụng trong đời sống như chế tạo mực bạc; là thành phần kháng khuẩn trong mỹ phẩm, đồ gia dụng, y tế; và đóng vai trò quan trọng trong chế tạo cảm biến, phát hiện chất có nồng độ thấp [2][3][4]. Đặc biệt trong thời gian gần đây, do sự phổ biến của nhiều loại vi khuẩn có tính kháng kháng sinh cao và vấn đề về phát hiện các chất độc hại, chất bảo vệ thực vật trong thực phẩm, nên các nghiên cứu về hạt nano bạc càng được chú ý [5]. Trong đó có hai hướng nghiên cứu chính là tổng hợp hạt nano Ag bằng phương pháp tổng hợp xanh và phát triển ứng dụng trong đế sử dụng hiệu ứng SERS (Surface-enhanced Raman spectroscopy) dựa trên tán xạ Raman [5][6]. SERS là quang phổ tăng cường tán xạ Raman dựa trên cộng hưởng plasmons bề mặt cục bộ (Localized Surface Plasmons resonance – LSPR) để phát hiện lượng nhỏ chất với độ nhạy và tính chọn lọc cao [1],[7]. Để tổng hợp đế SERS, người ta thường gắn các hạt nano kim loại quý như vàng, bạc, đồng, bạch kim và palladium lên bề mặt đế [1]. Tuy nhiên, nếu bề mặt đế trơn, phẳng dễ khiến các hạt nano kim loại bị tụ đám theo hiệu ứng Ostwald ripening. Để khắc phục ta có thể gắn các hạt nano kim loại lên bề mặt nhám hoặc các thanh, các dây có kích cỡ nanomet.

Nằm trong xu hướng nghiên cứu đó, trong báo cào này, nhóm nghiên cứu tổng hợp dây nano silic (Si NW – Silic nanowire) trên đế SiO_2/Si bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Sau đó nhỏ phủ Ag NP chế tạo bằng phương pháp Tollens hiệu chỉnh stepwise sử dụng các tiền chất thân thiện với môi trường lên trên bề mặt đã mọc Si NW. Hiệu ứng SERS của đế AgNP@SiNW/SiO_2/Si sẽ được khảo sát thông qua việc phát hiện chất nhuộm màu Methylen Blue (MB) ở nồng độ thấp.

THỰC NGHIỆM

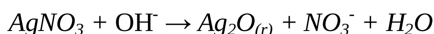
Chế tạo dây nano silic trên đế SiO_2 (SiNW/SiO_2)

Dây nano silic được mọc trên đế SiO_2/Si bằng phương pháp bốc bay nhiệt. Quy trình thực hiện gồm: rửa sạch đế Si bằng nước cất, cồn và axeton kết hợp rung siêu âm để loại bỏ bụi bẩn và các tạp chất hữu cơ trên bề mặt đế. Tiếp theo, mẫu được rửa trong HF 1% kết hợp rung siêu âm

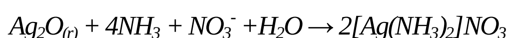
để loại bỏ lớp oxit (SiO_2). Mẫu sau đó được rửa lại bằng nước cất và sấy khô. Tiếp tục phủ các hạt nano vàng lên để làm chất xúc tác theo cơ chế VLS với chiều dày tương đương 5nm. Đế sau đó được đưa vào lò nung nhiệt độ cao nằm ngang. Tiếp đó, nâng nhiệt và cho khí Ar thổi qua trong suốt quá trình thực hiện. Quá trình mọc dây nano Silic trên đế Si phủ Au được thực hiện ở 1100^oC trong thời gian 30 phút. Ở nhiệt độ này, hơi Si bốc hơi được vận chuyển đến bề mặt đế Si phủ Au nhờ khí Ar, lắng đọng trên bề mặt và mọc dây theo cơ chế VLS. Chi tiết về quá trình mọc dây nano silic có thể tham khảo ở công bố trước đây của nhóm [8].

Chế tạo hạt nano bạc

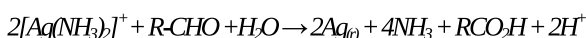
Hạt nano bạc được tổng hợp theo quy trình Tollens hiệu chỉnh stepwise. Đầu tiên cho 20ml dung dịch $AgNO_3$ 0.15M vào 75ml dung dịch axit citric 0,1 M ($C_6H_8O_7$), sau đó nhỏ từ từ 1,5ml dung dịch amoniac (NH_3 - 25~28 %, D = 0,91 g/ml và khuấy đều ở nhiệt độ phòng để tạo môi trường bazo cho phản ứng. Tiếp theo cho từ từ 2.5 ml dug dịch chứa 0.3ml axit formic (HCOOH ≥ 88%, D = 1,22 g/ml), 0.45ml axit axetic (CH_3COOH ≥ 99,5%, D=1,05 g/ml) và nước cất vào hỗn hợp dung dịch trên sau đó khuấy đều. Phản ứng khử xảy ra trong dung dịch sau khi cho dung dịch (A) được mô tả theo phương trình ion sau [4]:



$$AgNO_3 + OH^- \rightarrow Ag_2O_{(r)} + NO_3^- + H_2O$$



$$Ag_2O_{(r)} + 4NH_3 + NO_3^- + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]NO_3$$

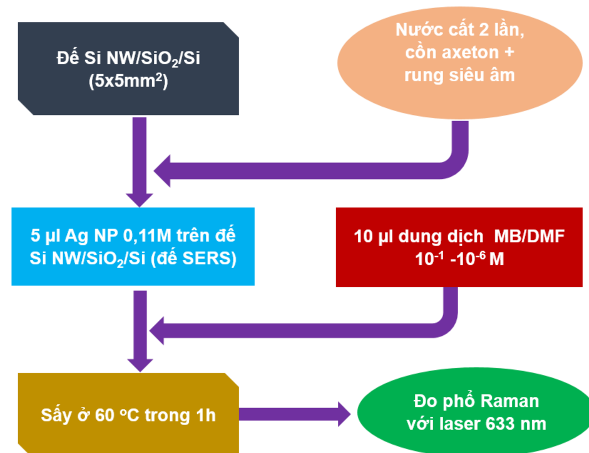


$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + R\text{-}CHO + H_2O \rightarrow 2Ag_{(r)} + 4NH_3 + RCO_2H + 2H^+$$

Sau khi khuấy 24h, hỗn hợp được giữ trong không khí trong 48h, ta thu được dung dịch chứa hạt nano bạc. Dung dịch này quay ly tâm để rửa sạch dung môi, các chất dư và thu hạt nano Ag [4]. Sau đó hạt nano Ag được phân tán lại vào nước để thu được dung dịch Ag NP.

Chế tạo đế SERS và khảo sát hiệu ứng SERS

Nhỏ phủ 5µl dung dịch AgNP lên bề mặt đế đã mọc dây nano Si – SiNW/SiO_2/Si. MB được hòa tan vào dung dịch Dimethylformamide (DMF) với nồng độ khác nhau (từ 10^{-1} đến 10^{-6} M). Lượng dung dịch MB/DMF được nhỏ đều lên các đế một lượng là 10µl bằng micro pipet. Các đế sau khi phủ dung dịch MB sẽ được sấy khô ở nhiệt độ 60^oC trong thời gian 1 giờ. Sau đó, phổ dao động Raman sẽ được đo bằng máy Renishaw Invia Raman Microscope sử dụng với nguồn kích thích He – Ne bước sóng là 633nm, công suất laser 25 mW (25%). Chi tiết qui trình khảo sát hiệu ứng SERS được mô tả trong Hình 1.

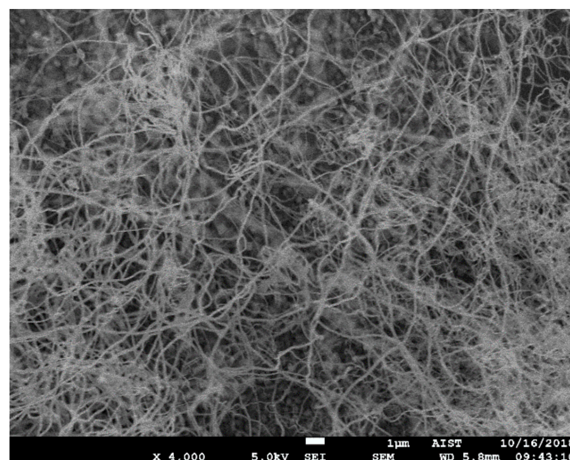


Hình 1: Sơ đồ chế tạo và khảo sát đế SERS với chất thử MB.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Dây nano silic

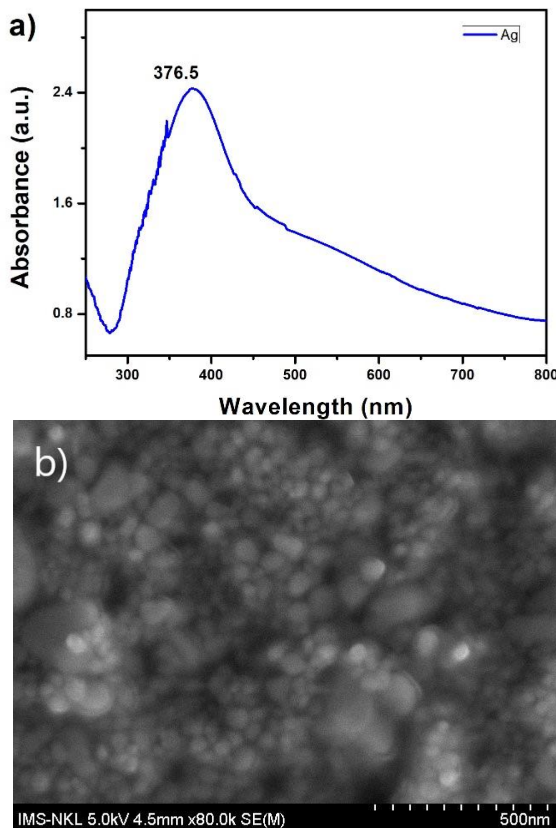
Hình 2 thể hiện ảnh FESEM của dây Si mọc ở nhiệt độ 1100^oC trong thời gian 30 phút, trong đó dây Silic có kích thước cỡ nano met được hình thành với chiều dài cỡ vài chục µm, mật độ đồng đều. Kích thước của Si NW phân bố thành hai vùng rõ rệt, vùng dây to có đường kính cỡ 200 nm, và vùng dây nhỏ có đường kính cỡ 30 nm [8]. Hình FESEM cũng cho thấy các dây tạo ra được vùng không gian xốp – đây là điều kiện phù hợp để khi nhỏ dung dịch hạt nano kim loại lên, các hạt nano kim loại sẽ không bị kết tụ lại với nhau.



Hình 2: Ảnh FESEM của dây nano Silic.

Chế tạo hạt bạc

Hình 3a thể hiện phổ UV-Vis của dung dịch Ag NP, phổ thu được có dáng điệu đặc trưng giống với phổ UV-Vis của dung dịch nano bạc mà các nhóm nghiên cứu khác đã công bố [9]. Ngoài ra, chúng tôi thấy rằng phổ thu được gồm 2 vùng: vùng I có đỉnh nằm ở bước sóng 376,5 nm tương ứng với các hạt nano Ag có kích thước cỡ 50 nm; vùng II là vai rộng có đỉnh ở xấp xỉ bước sóng 500 nm tương ứng với các hạt nano bạc có kích thước lớn cỡ 100 nm hoặc/và của phức bạc còn dư [4].

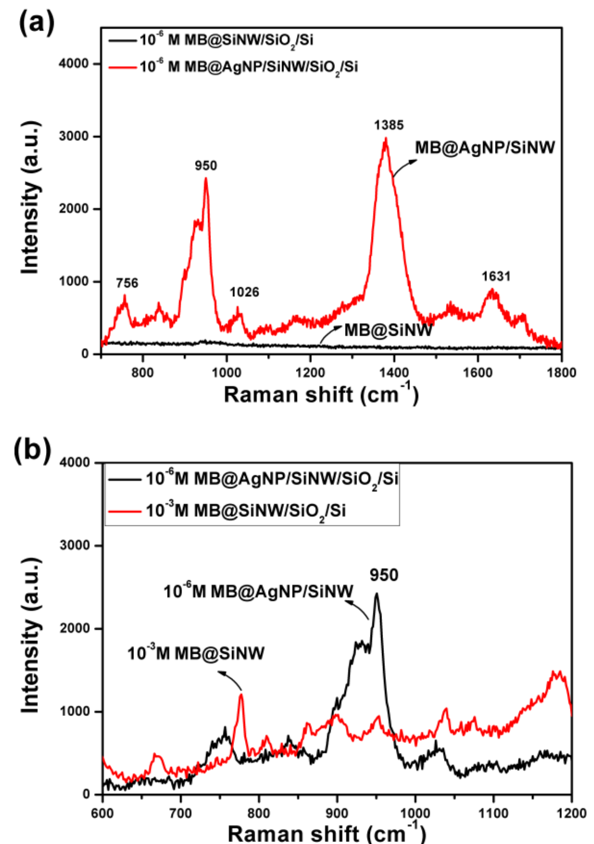


Hình 3: (a) Phổ UV-Vis của dung dịch Ag NP và (b) ảnh FESEM của dung dịch Ag NP sau khi sấy khô.

Để khảo sát hình thái của hạt nano Ag, dung dịch Ag NP được nhỏ lên keo các bon sau đó sấy khô ở 60 ^oC trog 24h. Hình 3.b là ảnh FESEM chụp bề mặt mẫu sau khi sấy khô. Trên hình, ta thấy các hạt có phân bố kích thước thành hai vùng rõ rệt: vùng kích thước nhỏ trong khoảng 30-50 nm, và các hạt có kích thước lớn. Kết quả này phù hợp với kết quả phổ UV-Vis. Trong ảnh FESEM, các hạt nano Ag không rõ do vẫn còn các chất hoạt động bề mặt bám xung quanh sau quá trình rửa.

Hiệu ứng SERS

Hình 4.a là phổ Raman của các đế đã mọc Si NW có và không có hạt nano Ag sau khi phủ MB với nồng độ 10^{-6} M. Kết quả cho thấy có sự khác biệt rõ ràng giữa đế có và không có hạt nano Ag ($SiNW/SiO_2/Si$). Với đế không có hạt nano Ag, trong vùng phổ quan sát không thu được tín hiệu của MB. Với đế có hạt nano Ag – đế $AgNP@SiNW/SiO_2/Si$ - thì tín hiệu Raman của MB thu được là rõ ràng với các đỉnh phổ đặc trưng ở các số sóng 756, 950, 1026, 1385 và 1631 cm^{-1}. Các dao động đặc trưng tại 756, 950 và 1026 cm^{-1} được cho là bắt nguồn từ các dao động uốn trong mặt phẳng C - H của vòng thơm; tín hiệu tại đỉnh 1385 cm^{-1} là dao động của liên kết C – N; tín hiệu tại đỉnh 1631 cm^{-1} là do sự dao động căng liên kết C – C trong phân tử MB [7]. Như vậy ta đã thu được hiệu ứng SERS bằng việc phủ dung dịch Ag NP lên đế đã mọc dây nano silic.



Hình 4: (a) Phổ Raman của MB 10^{-6} M trên đế có hạt nano Ag và không có hạt nano Ag (b) Phổ Raman của MB 10^{-3} M trên đế không có hạt nano Ag và MB 10^{-6} M trên đế có hạt nano Ag.

Để đánh giá hiệu quả đế SERS trên, nhóm nghiên cứu tiến hành tính hệ số tăng cường thông qua đế không phủ hạt Ag NP. Phổ Raman của đế không có Ag NP sau khi phủ dung dịch MB có nồng độ 10^{-3} M được thể hiện trên Hình 4.b. Chỉ số tăng cường Raman được tính theo công thức: $R_{EF} = I_{SERS} \bullet N_{RS} / I_{RS} \bullet N_{SERS}$ [6][10]. Trong đó,

I_{SERS} và I_{RS} là cường độ Raman ở một đỉnh tín hiệu đặc trưng của phân tử chất phân tích khi có hiệu ứng SERS và không có hiệu ứng SERS, tương ứng; N_{SERS} và N_{RS} là số phân tử chất khi có và không có hiệu ứng SERS, tương ứng [6]. Để tính hệ số tăng cường, chúng tôi chọn đỉnh 950 cm^{-1} (Hình 4.b) bởi đây là đỉnh đặc trưng của phổ raman của MB và khi giảm nồng độ xuống 10^{-6} M thì đỉnh này vẫn phân tách rõ ràng chứ không bị chồng chập với các đỉnh khác. Kết quả tính toán cho thấy hệ số tăng cường tín hiệu SERS là 2600 lần. Đây là một kết quả khả quan với những nghiên cứu bước đầu.

KẾT LUẬN

Bằng việc nhỏ phủ các hạt nano Ag bằng phương pháp thân thiện với mỗi trường lên dây nano Silic chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt, chúng tôi đã chế tạo được đế Ag NP@SiNW/SiO_2/Si có hiệu ứng tăng cường tán xạ Raman bề mặt – SERS. Kết quả khảo sát hiệu ứng SERS với chất nhuộm màu MB cho kết quả rất khả quan với hệ số tăng cường tín hiệu đạt 2600 lần, có khả năng phát hiện MB ở nồng độ 10^{-6} M. Các kết quả ban đầu này là rất khả quan và hứa hẹn khả năng phát triển trong tương lai với ưu điểm là quy trình chế tạo dễ dàng.

Tài liệu tham khảo

1. J. Zheng and L. He, "Surface-Enhanced Raman Spectroscopy for the Chemical Analysis of Food," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 13, no. 3, pp. 317–328, 2014.

2. X. F. Zhang, Z. G. Liu, W. Shen, and S. Gurunathan, "Silver nanoparticles: Synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, no. 9, 2016.

3. Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, and A. T. Le, "Silver nanoparticles: Synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 3, 2013.

4. H. Minh Sáng, L. T. Lan Anh, N. Hữu Lâm, and N. Công Tú, "Size control of Ag nanoparticles by green synthesis," *IWAMSN*, vol. 9, pp. 3–8, 2018.

5. C. Wei, M. Li, and X. Zhao, "Surface-enhanced raman scattering (SERS) with silver nano substrates synthesized by microwave for rapid detection of foodborne pathogens," *Front. Microbiol.*, vol. 9, no. December, pp. 1–9, 2018.

6. P. S. Yang, Y. T. Yin, P. C. Lin, L. Y. Chen, and M. J. Chen, "High chemical resistance and Raman enhancement in Ag/Al 2 O 3 core-shell plasmonic nanostructures tailored by atomic layer deposition," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 223, no. pp. 441–446, 2019.

7. C. Li, Y. Huang, K. Lai, B. A. Rasco, and Y. Fan, "Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy," *Food Control*, vol. 65, pp. 99–105, 2016.

8. N. T. Thuy, D. D. Tho, N. C. Tu, D. D. Vuong, N. D. Chien, and N. H. Lam, "Structural and Optical Properties of Si-Core/SiOx-Shell Nanowires," *J. Electron. Mater.*, vol. 46, no. 6, pp. 3422–3426, 2017.

9. M. Chien Dang, T. M. Dung Dang, and E. Fribourg-Blanc, "Silver nanoparticles ink synthesis for conductive patterns fabrication using inkjet printing technology," *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, 2015.

10. H. S. Gill, S. Thota, L. Li, H. Ren, R. Mosurkal, and J. Kumar, "Reusable SERS active substrates for ultrasensitive molecular detection," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 220, pp. 794–798, 2015.

Ag-DOPED TUNGSTEN OXIDE NANOPARTICLES – SYNTHESIS AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY STUDY

Nguyen Ngoc Phuong Thao[1, *], Pham Van Thang[2], Luu Thi Lan Anh[2], Nguyen Huu Lam[2], Nguyen Duc Chien[2], Nguyen Cong Tu[2, *]

[1]School of Medicine, Tan Tao University, TanTao University Ave., Long An Province;
[2]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, No 1, Dai Co Viet street, Hanoi.

[*]Email: thao.nguyen@ttu.edu.com, tu.nguyencong@hust.edu.vn,

Abstract:

Ag-doped tungsten oxide nanoparticles are synthesized by one-pot hydrothermal method. The content of Ag in the doped samples is in the range of 1.0 to 7.0 wt.%. The morphology, crystal structure and interaction between WO_3 and Ag in samples are characterized by field effect scanning electron microscope, X-ray diffractometer, and micro Raman spectrometer, respectively. The distribution of Ag on the tungsten oxide was examined by energy-dispersive X-ray spectroscopy. The antibacterial activities of Ag-doped NPs toward Gram-negative *Escherichia coli* and Gram-positive *Staphylococcus aureus* are investigated. The presence of Ag does not influence the crystal structure and morphology but cause an increase of the interaction between WO_3 and Ag. Ag-doped tungsten oxide shows strong antibacterial activity, and the activity is stronger in higher Ag-doped samples. These results imply that Ag-doped tungsten oxide is a promising material for antibacterial application.

Keywords*:* Antibacterial, tungsten oxide nanoparticle, Ag doping, one-pot hydrothermal method;

INTRODUCTION

The bacterial infection is one of the most obvious threatd to global healthcare. Since the first discovery of Penicillin in 1928, this threat of bacterial infection seems to be avoidable. But due to the abuse and overuse of antibiotics, the effectiveness of antibiotics decreases dramatically. Especially, in recent years, many bacteria could resist to all antibiotics have been found which is aptly named “superbugs”. The urge to find a new antibiotic which could overcome the threat of superbugs is higher day by day. In the past few years, metal oxide semiconductors (MOS) such as ZnO [1], TiO_2 [2], WO_3 [3] and their derivatives have been regarded as promising materials for antibacterial applications. One more reason for using MOS for antibacterial application is that the antibacterial activity could be enhanced under suitable light irradiation – the light-induced photocatalytic properties of MOS [4]–[6].

Due to the controllable crystal structure, tunable bandgap, active photocatalyst and promising electrochromic material, WO_3 is one of the most studied metal oxide semiconductors. The optical bandgap of WO_3 is in the range of visible light (2.4 – 3.0 eV) which enables it a fascinating candidate for photocatalytic applications such as dye degradation, water splitting and antibacterial application [7], [8]. Many endeavors have been devoted to enhance the photocatalytic of WO_3 such as monitoring the crystalline phase [9], tuning exposed facets [10] or surface states [11], compositing with carbon-based material [12], compositing with others metal oxide semiconductor [13], functionalized with noble metal nanoparticle [2], tailoring the oxygen deficiency [14], tailoring morphology [15] …

In this work, different Ag contents are doped into WO_3 nanoparticle (NP) via the one-pot hydrothermal method to enhance the photocatalytic activity of WO_3 nanostructure by employing active electron of Ag and the antibacterial activity of ion Ag^+. The antibacterial activities of Ag-doped NPs are investigated toward different kinds of pathogenic *Escherichia coli* (*E.coli*) and *Staphylococcus aureus (S.aureus)*. In this work, we also discuss the effect of Ag content on morphology, crystal structure, the interaction between WO_3 and Ag, and antibacterial activity of WO_3.

EXPERIMENTAL

Material preparation

25 ml Na_2WO_4 solution (1M) was prepared by dissolving 0.025 mol $Na_2WO_4.2H_2O$ in 25 ml bi- distilled water at room temperature under vigorous stirring for 20 min. Then, 5 ml nitric

acid (HNO_3) was gradually poured into the Na_2WO_4 solution under continuous stirring to form a yellow homogenous suspension. 50 ml solution of $AgNO_3$ with different concentration was put into obtained suspension to get precursor suspension. Stirring the precursor solution for 4h, then put into a 100 ml Teflon-lined stainless steel autoclave. The hydrothermal process was carried out at 180^0C for 24 hours. After cooling naturally to room temperature, the obtained precipitation was cleaned and filtered four times by bi-distilled water 15-μm pore filter paper. The cleaned slurry was dried at 80^0C for 24 h, then ground to obtain the powders. In this study the used amount of $AgNO_3$ was varied from 0.09 g to 0.69 g in corresponding to the mass ratio of Ag in Ag/WO_3 was in the range of 1 to 7 wt.%. The samples are named SA00, SA01, SA03, SA05, and SA07 in corresponding to 0, 1, 3, 5, and 7 wt.% of Ag in Ag/WO_3, respectively.

Analytical methods

The morphology properties of samples were investigated by The Filed- Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) analysis using JEOL JSM-7600F. The low-magnification SEM images and mapping energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) images of samples were obtained using Tabletop Microscope HITACHI TM4000Plus. The crystal properties of samples were analyzed by X- Ray Diffraction (XRD) method using X'pert Pro (PANalytical) MPD with a CuKα-1 radiation (λ = 1.54065 Å) in the 2θ range of 10- 80^0 in a continuous scan mode with a scan rate 0.015^o/sec. Raman spectra were obtained with a Renishaw Invia Raman Microscopy using 633 nm laser and Leica N PLAN L50x/0.50 BD Microscopy objective.

Antibacterial assay

The Gram-Negative *Escherichia coli* and Gram-Positive *Staphylococcus aureus* were used for studying the antibacterial activity of nanoparticles. The bacterium was grown in LB (Luria-Bertani) medium at 37^oC. When OD_{580nm} reached 1.0, bacterial cells were harvested by centrifugation at 10,000 rpm for 5 minutes at 4^oC. Cells were washed in isotonic saline solution three times to remove all residual LB medium. After that, the cells were resuspended in isotonic saline solution to a concentration of about 10^6-10^7 colony-forming units per milliliter (CFU/ml). Nanoparticles (SA00, SA01, SA03, SA05, SA07) were then added to obtain final concentrations of 1 mg/ml. The nanoparticle-bacterium solutions were incubated for 30 minutes, at 37^oC, 250 rpm shaking. 100 μL of the solution was spread on LB agar plates. The colonies appeared on plates after overnight incubation were counted.

RESULTS AND DISCUSSION

Scanning Electron Microscopy Analysis

The morphology of all samples is analysized using FESEM images. Fig. 1 presents the FESEM image of sample SA01 which has nanoparticle morphology. The nanoparticles are well separated and have a uniform size. The average diameter of nanoparticles is of approximately 40 nm. The FESEM image also implies that the nanoparticles organize into a porous pattern which is very promising for photocatalytic application. The similar results are also observed with both pristine and other Ag-doped samples. No clear effect of Ag doping on the morphology of samples is perceived with the FESEM analysis. To confirm the appearance of Ag in the Ag-doped samples, the low magnification SEM image and mapping EDS images are used (Fig. 2). Figure 2.b, c, and d are mapping EDS images of W, O, and Ag elements in samples, respectively. The homogeneous distribution of Ag in the samples is confirmed by the uniform distribution of red color in Figure 2.d.

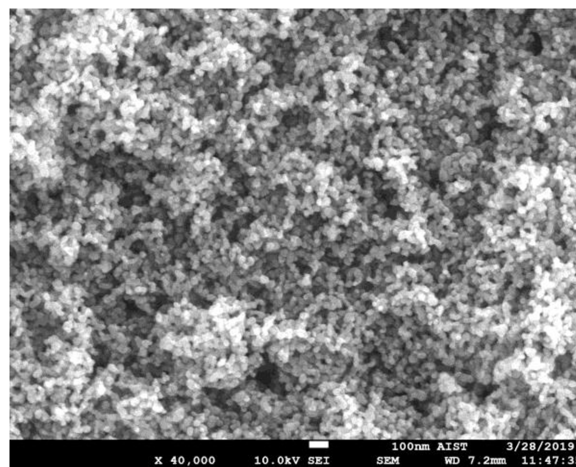


Figure 1: FESEM image of SA01.

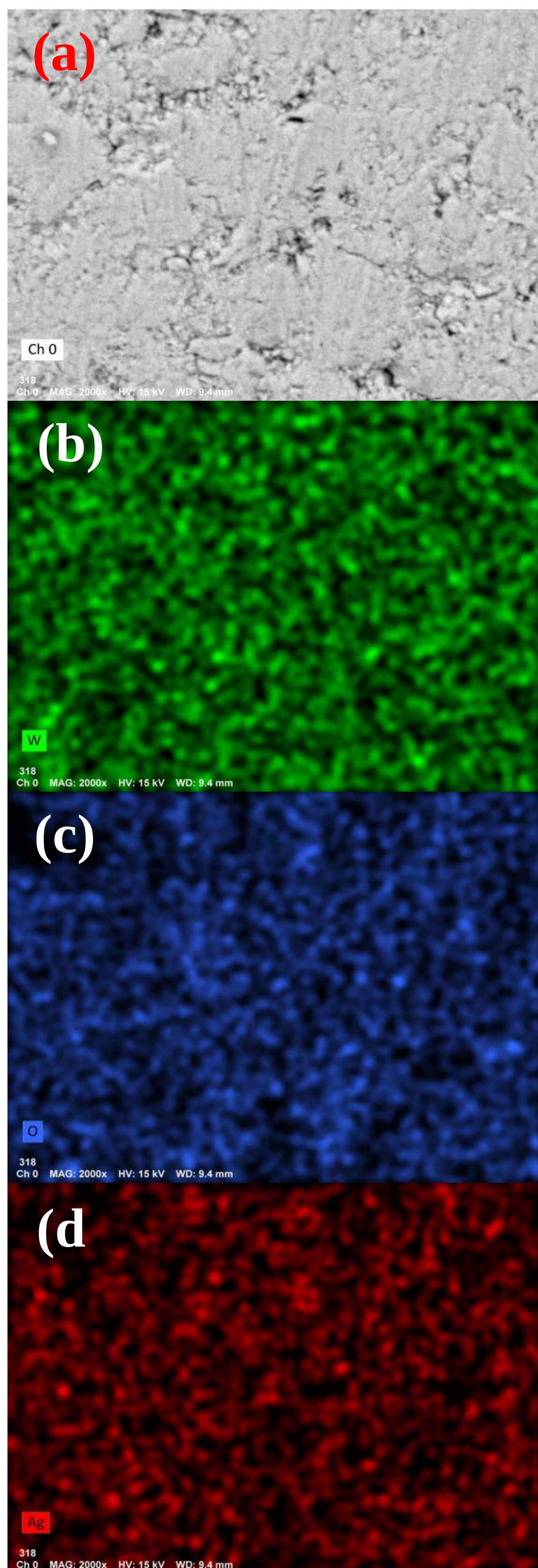


Figure 2: EDS spectrum, and element mapping images for (b) W, (c) O, (d) Ag of the SA05 sample.

X- Ray Diffraction Analysis

The XRD patterns of the samples are presented in Fig. 3. All the samples have the same pattern which implies that the doping of Ag does not affect the crystal structure of sample. The appearance of Ag causes XRD intensity increases. The strong XRD intensity of high Ag-content samples (3, 5 and 7 wt.%) implies the high crystallinity of these samples. XRD analysis shows that in the Ag-doped samples, there are three phases: WO_3 hexagonal (ICDD card no 01-085-2459), silver tungsten oxide $Ag_8W_4O_{16}$ (ICDD card no 01-070-1719) and WO_2 orthorhombic (ICDD card no 01-082-0727). This result also implies that Ag instead of doping into WO_3 network, it reacts with WO_3 to create $Ag_8W_4O_{16}$ compound.

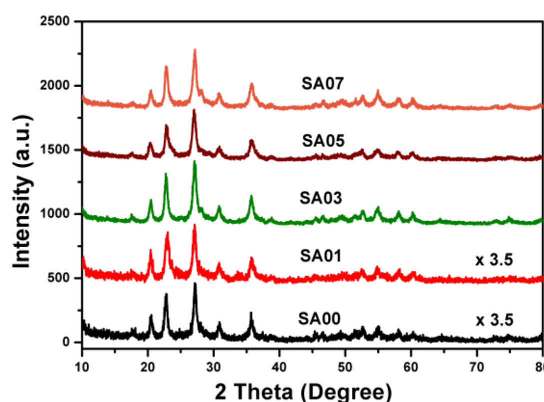


Figure 3: XRD patterns of samples

Raman Spectroscopy Analysis

Raman spectroscopy analysis is a powerful method to study composite and hybrid samples. In Fig. 4.a., Raman spectra of all samples are shown. All samples have a similar pattern of Raman spectra which is assigned to the Raman pattern of hexagonal WO_3. The characteristic peaks of hexagonal WO_3 at 637, 816, and 950 cm^{-1} are corresponding to the stretching vibrations $\nu(O-W-O)$ of W-O in WO_6 octahedra, and vibration of W^{6+}=O bonding in hexagonal WO_3, respectively [16]. The Ag-doping does not change the pattern but cause a slight shift of the characteristic peak at 816 cm^{-1}(Fig 4.b) and 950 cm^{-1} (Fig 4.a). When the Ag content in composite increases the shift is further to the lower wave number which implies the stronger the interaction between WO_3 and Ag in samples [17]. Moreover, the increase of Ag content in a composite also cause the clearer appearance of a small peak at ~ 1040 cm^{-1} which

might originate from the interaction between Ag and WO_3. The shift and the increase of the Raman peak with Ag content reveal the strong interaction between Ag and WO_3 which could result in the synergistic effect in composite materials.

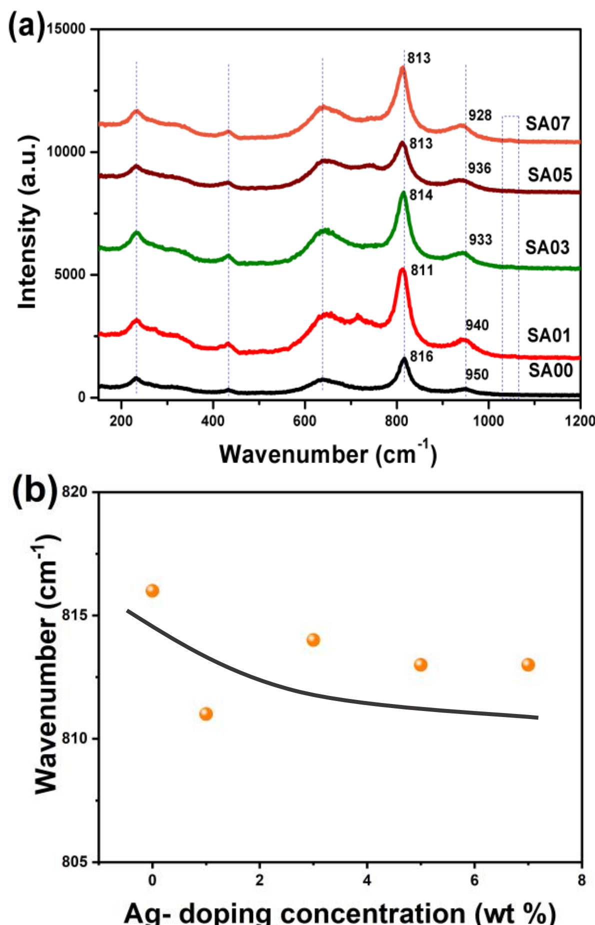


Figure 4: a) Raman spectra of sample SA Series and b) Variation in the Raman shift of the peak at 816 cm-1 with the Ag- doping.

Antibacterial activity

Figure 5 showed that treatment of bacterium cells with WO_3 NPs at 37^{o}C, 250 rpm shaking for 30 minutes resulted in decreases in cell survival of both *E. coli* and *S. aureus* (85% and 77%, respectively), which was comparable to the study by G. Duan et al. [3]. Considerably, 1% Ag-doped WO_3 NPs showed 2 fold lower viability rate of both *E. coli* and *S. aureus*. When Ag concentration increased gradually to 3%, 5% and 7%, bacterial survival continued to decrease. This suggested that Ag-doped WO_3 NPs has stronger antibacterial activity than the WO_3 NPs alone. Figure 5 also showed that the Gram-positive *S. aureus* was more sensitive to those NPs than the Gram-negative *E. coli* due to the differences in cell membrane structure. It was demonstrated by G. Duan *et al.* [3] that WO3 NPs could interact with the bacterial membrane directly, caused significant damage and subsequently killed the cells. The antibacterial efficiency is enhanced with the Ag doping. In all samples, sample SA05 and SA07 show the highest antibacterial activity to the Gram-positive *S. aureus* and the Gram-negative *E. coli*, respectively. The mechanism of this enhancement will be clarified in our further investigation.

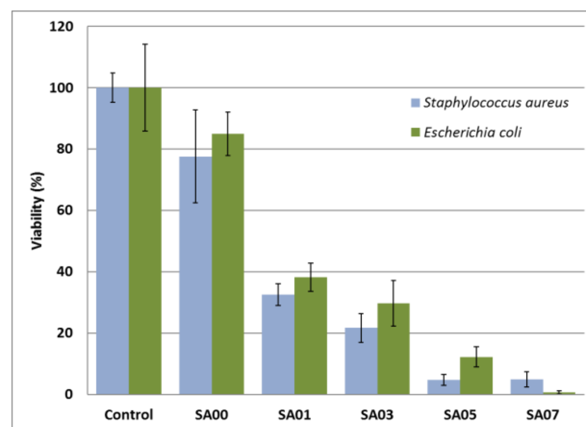


Figure 5: Antibacterial activity of WO_3 NPs and Ag-doped WO_3 NPs on *E. coli* and *S. aureus*.

CONCLUSION

In this report, Ag-doped tungsten oxide nanoparticles were synthesized via the one-step hydrothermal method with different Ag content from 1.0 to 7.0 wt.%. The Ag doping does not affect the morphology and crystal structure of samples but causes the stronger interactionn between WO_3 and Ag in the sample. When the Ag content increases, the characteristic peaks of WO_3 in Raman spectra are shifted to the lower wavenumber which implies the stronger interactionn between WO_3 and Ag samples. The antibacterial activities of Ag-doped NPs are investigated toward different kinds of pathogenic *E. coli* and *S. aureus*. The preliminary data also show great antibacterial activity of these nanoparticles on both Gram-positive and Gram-negative bacteria. Further investigation will be carried on, including the antibacterial activity of sunlight-induced Ag-WO_3 NPs; the synergistic effects of Ag and WO_3 on the bacterial cell membrane structure; the toxicity of Ag-WO_3 NPs on eukaryotic cells and the application for killing multi-drug

resistant bacteria which were isolated from clinical samples from Vietnamese patients.

References

[1] T. Jan, J. Iqbal, M. Ismail, and A. Mahmood, J. Appl. Phys., 115, 154308, (2014).

[2] U. Takatoshi, et al., J. Biomed. Mater. Res., (2019).

[3] G. Duan et al., Chem. Res. Toxicol., 32, 1357–1366, (2019).

[4] B. E. Nagay, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 18186–18202 (2019).

[5] N. Tio, et al., J. Biomed. Mater. Res., 1–9, (2019).

[6] L. M. Anaya-esparza and E. Montalvo-gonz, Materials (Basel), 12, 698, (2019).

[7] Z. F. Huang, J. Song, L. Pan, X. Zhang, L. Wang, and J. J. Zou, Adv. Mater., 27, 36, 5309–5327, (2015).

[8] P. Dong, G. Hou, X. Xi, R. Shao, and F. Dong, .Environ. Sci. Nano, 4, 539–557 (2017).

[9] S. Zhang, H. Li, and Z. Yang, J. Alloys Compd., 722, 555–563 (2017).

[10] Y. Li, Z. Tang, J. Zhang, and Z. Zhang, J. Alloys Compd., vol. 708, pp. 358–366 (2017).

[11] T. Singh, R. Müller, J. Singh, and S. Mathur, Appl. Surf. Sci., 347, 448–453 (2015).

[12] W. Zhao, X. Wang, L. Ma, X. Wang, W. Wu, and Z. Yang, Nanoscale Res. Lett., 14, 146, 1–10 (2019).

[13] L. Gao, W. Gan, Z. Qiu, X. Zhan, T. Qiang, and J. Li, Sci. Rep., 1–13 (2017).

[14] G. Hai et al., J. Alloys Compd., 690, 239–248 (2017).

[15] T. Peng, D. Ke, J. Xiao, L. Wang, J. Hu, and L. Zan, J. Solid State Chem. (2012).

[16] M. F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, and M. Figlarz, J. Solid State Chem., 67, 235–247 (1987).

[17] D. Gazzoli, et al., Society, 40, 97, 11129–11135 (1997).

THUỘC TÍNH ĐIỆN HÓA CỦA ĐIỆN CỰC CÁC BON IN LƯỚI (SPE) BIẾN TÍNH VỚI VẬT LIỆU NANO LAI AgNPs-GO ỨNG DỤNG NHẠY SINH HỌC

Vũ Quang Khuê[1,2]*, Ngô Xuân Đinh[3], Nguyễn Văn Cường[3], Vũ Ngọc Phan[4], Lê Anh Tuấn[4], Trần Quang Huy[4]**

[1]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội
[2]Trường Cao đẳng Công nghiệp Bắc Ninh, số 499, Hàn Thuyên, TP. Bắc Ninh
[3]Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, số 54 Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội
[4]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học PHENIKAA, Tố Hữu, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội

Email: *khuevq.bci@gmail.com; **huy.tranquang@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, hạt nano lai bạc và graphene oxít (AgNPs-GO) được lắng đọng trên vùng làm việc (WE) của điện cực các bon in lưới (SPE) sử dụng phương pháp hấp phụ vật lý. Quá trình này không những không làm ảnh hưởng đến bề mặt của SPE, mà góp phần làm điện trở giảm, dẫn đến tăng khả năng nhận biết sự thay đổi tín hiệu khi các phần tử bám dính đặc hiệu trên bề mặt, phù hợp để phát hiện trực tiếp các tác nhân có tính dẫn điện yếu, đặc biệt là các vi sinh vật gây bệnh. Kích thước hạt nano lai AgNPs-GO được khảo sát thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua, hình thái bề mặt điện cực biến tính được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phân giải cao, các đặc tính điện hóa được khảo sát thông qua đo thế vòng tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở (EIS) trong dung dịch điện hóa $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ nồng độ 5,0 mM và 0,1 M KCl. Điện cực SPE biến tính AgNPs-GO được khảo sát cho thấy: Điện trở chuyển tiếp (R_{ct}) trong phương pháp đo phổ tổng trở EIS của điện cực biến tính giảm ΔR_{ct} = 0,45 kΩ dòng điện oxy hóa - khử được khuếch đại tăng cường lên I_{redox} = 85,6 μA . Nghiên cứu đã bộc lộ khả năng truyền điện tích linh hoạt trên bề mặt điện cực làm việc WE và dung dịch điện ly, thực nghiệm ban đầu được ứng dụng để phát hiện vi khuẩn *Salmonella* gây bệnh ở nồng độ 10^2 cfu/ml bằng kỹ thuật điện hóa cho tín hiệu ổn định, tỷ lệ tín hiệu/ nhiễu lớn hơn 3:1. Kết quả cho thấy điện cực SPE biến tính vật liệu nano lai AgNPs-GO có khả năng làm việc ổn định phù hợp với việc phát hiện trực tiếp các phần tử sinh học, đặc biệt là các chủng vi khuẩn gây nhiễm trùng bệnh viện.

Từ khóa: Điện cực in lưới, cảm biến sinh học, AgNPs-GO, vi khuẩn *Salmonella*, vật liệu nano.

GIỚI THIỆU

Điện cực các bon in lưới (SPE) được các nhà khoa học chế tạo bằng kỹ thuật in lưới trên nền keo các bon [1]. Ưu điểm của điện cực các bon thể hiện qua việc chế tạo đơn giản, khả năng đáp ứng nhanh, dò tìm ở dải tuyến tính rộng, yêu cầu nguồn nuôi thấp, điện cực có tính ổn định cao và có thể sản xuất hàng loạt cho các mục đích ứng dụng khác nhau [2]. Đặc biệt, điện cực SPE dễ dàng biến tính với nhiều loại vật liệu nano khác nhau để dò tìm các chủng vi khuẩn gây bệnh [3], hay phân tích môi trường [4], dò tìm kim loại nặng [5]. Cấu tạo của SPE gồm 3 điện cực: điện cực làm việc (WE), điện cực chuẩn (RE) và điện cực đối (CE). Trong đó, bề mặt điện cực làm việc thường được biến tính với vật liệu nano, hai điện cực còn lại được sử dụng để hình thành mạch điện trong quá trình phân tích tín hiệu [6]. Đối với điện cực các bon in lưới, WE có bản chất là các bon nên có điện trở tương đối lớn cỡ vài kΩ, do vậy rất khó khăn trong quá trình dò tìm các tác nhân có tính dẫn điện thấp bằng phương pháp điện hóa. Bởi điện trở bề mặt lớn dẫn đến khả năng phát hiện sự thay đổi nhỏ trên vùng điện cực làm việc, hay nói theo cách khác, điện trở lớn dẫn đến sự ngăn cản sự truyền tải điện tích giữa dung dịch chất điện ly lớp tiếp giáp đến điện cực, đặc biệt là thay đổi nhỏ về điện tích của các phản ứng sinh học. Vì vậy để cải thiện các vấn đề trên khi sử dụng SPE cho ứng dụng trong phát hiện các tác nhân sinh học, các nhà khoa học thường biến tính với các vật liệu nano khác nhau nhằm giảm điện trở bề mặt hoặc tăng cường sự truyền tải điện tử [3][7][8].

Với sự phát triển nhanh chóng của công nghệ nano, những vật liệu mới dễ dàng có thể được chế tạo để biến tính với các điện cực nhằm tạo ra các cảm biến sinh học có độ nhạy, độ chọn lọc cao, có giới hạn dò tìm thấp, khả năng phát hiện nhanh tác nhân gây bệnh và giảm thiểu chi phí [9]. Trong một nghiên cứu của Xiaochum và

cộng sự [10], các tác giả đã sử dụng hạt nano bạc kết hợp với graphene oxít như là một chất đánh dấu (labels) khi cố định với kháng thể thứ hai, cũng đồng thời có chức năng như là một đầu dò trước khi cùng kết hợp với điện cực biến tính với hạt nano vàng (AuNPs) để phát hiện vi khuẩn *E.coli* gây bệnh. Ngoài ra, những nghiên cứu khác cũng sử dụng ống nano các bon (CNTs) trong cảm biến sinh học điện hóa để phát hiện tác nhân gây bệnh, CNTs có tính chất nổi bật là tính cơ học và ổn định, diện tích bề mặt lớn, khả năng truyền điện tử tốt, thích ứng với việc chức năng hóa với các nhóm amin và carboxyl của các phần tử protein hoặc điện cực được chức năng hóa [11],[12].

Cảm biến sinh học điện hóa trên cơ sở SPE biến tính với các vật liệu nano được ứng dụng phổ biến trong việc dò tìm các chủng vi khuẩn như: *Salmonella*[13][14], vi khuẩn *E.coli*[15][16], tác nhân gây ung thư CEA[17] [18]…

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm biến tính vật liệu nano lai AgNPs-GO trên điện cực SPE để khảo sát các đặc tính điện hóa hướng tới ứng dụng để phát hiện trực tiếp các tác nhân sinh học, đặc biệt là vi khuẩn gây bệnh.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu và hóa chất

Bạc nitrat ($AgNO_3$, 99%), Amoni hydroxyt (NH_4OH), Polyvinylpyrrolidone (PVP, M=30000 g/mol) mua từ công ty hóa chất Thượng Hải (Trung Quốc), Graphene oxit (GO) mua từ công ty Ashbury Inc (Mỹ).

(3-Mercaptopropyl) trimethoxysilane (MTS) 95%, (N-gamma-maleimidobutyrloxy) sulphosuccinimide (GMBS) 98.5%, $K_3[Fe(CN_6)]$, $K_4[Fe(CN_6)]$, 98,5% KCl, đệm phosphate buffered saline (PBS, pH 7,4) và abumin huyết thanh bò (BSA, 96%), mua từ công ty Sigma-Aldrich (Mỹ). Tất cả hóa chất đều đạt chuẩn phân tích.

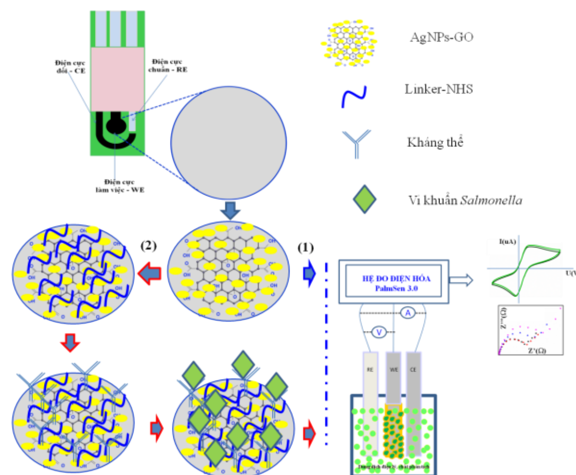
Kháng thể IgG đa dòng thỏ kháng *Salmonella* mua từ Abcam; chủng vi khuẩn *Salmonella enteritidis (*ATCC 13076), (10^6 cfu/ml) cung cấp bởi Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương, Việt Nam.

Điện cực các bon in lưới (SPEs-DS110) với diện tích bề mặt của điện cực làm việc 4,0 mm^2, kích thước L33×W10×H0,5 mm mua của Hãng DS Dropsens, Tây Ban Nha.

Biến tính AgNPs-GO trên điện cực SPE

Chế tạo vật liệu nano lai AgNPs-GO: Ban đầu hòa tan 0,1 g $AgNO_3$ trong 30 ml nước cất bằng khuấy từ. Cho thêm 2,5 ml dung dịch NH_4OH bằng cách nhỏ giọt để tạo ion phức bạc. Hòa tan 0,1g PVP trong 7 ml nước cất. Nhỏ từ từ dung dịch PVP vào dung dịch ở trên và khuấy đều trong 30 phút. Cho thêm 4 ml dung dịch GO vào hỗn hợp. Khuấy đều trong 30 phút. Hỗn hợp được đưa vào ống Teflon và thủy nhiệt ở 160°C trong vòng 90 phút [19]. Sự hình thành và kích thước của vật liệu nano lai AgNPs-GO được khảo sát bằng phổ (UV-Vis) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM).

Biến tính vật liệu nano lai AgNPs-GO trên điện cực SPE: SPE được hút chân không trong 20 phút, tiếp đến điện cực được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M bằng kỹ thuật điện hóa quét thế tuần hoàn ở điện áp từ -0,3 V đến +0,6 V, tốc độ quét 50 mV/s cho đến khi đặc trưng vòng CV ổn định (9 vòng). Bề mặt SPE cacbon được biến tính với vật liệu nano lai bạc - graphen oxit (AgNPs-GO) thông qua phương pháp nhỏ phủ. Dùng đầu pipet nhỏ vật liệu lai nano bạc-graphen oxit (AgNPs-GO) sau khi đã được ly tâm và phân tán ở nồng độ 100 ppM lên bề mặt điện cực để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng khoảng thời gian 30 phút, rồi kết nối cảm biến với hệ đo để thực hiện các phép đo điện hóa. Hình thái bề mặt của điện cực biến tính được khảo sát bằng đo hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (SEM).



Hình 1: Sơ đồ biến tính SPE với AgNPs-GO và xác định thuộc tính điện hóa của điện cực này để ứng dụng nhạy sinh học

Các thuộc tính điện hóa được khảo sát thông qua quét thế vòng tuần hoàn (CV) và phổ tổng trở

(EIS) trong dung dịch điện hóa $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ nồng độ 5,0 mM và 0,1 M KCl. Quy trình xác định thuộc tính điện hóa của điện cực SPE biến tính AGNPs-GO và ứng dụng dò tìm vi khuẩn *Salmonella* được miêu tả trong Hình 1.

Cố định kháng thể IgG kháng vi khuẩn *Salmonella* trên điện cực SPE biến tính với AgNPs-GO.

Để khẳng định khả năng ứng dụng dò tìm vi khuẩn *Salmonella*. WE sau khi đã biến tính và được cố định với kháng thể đa dòng IgG kháng vi khuẩn *Salmonella* thông qua liên kết cộng hóa trị. Trước tiên, điện cực biết tính được ủ với 2% MTS trong 60 phút để tạo nhóm thiols (SH), tiếp theo ủ 30 phút với dung dịch GMBS để tạo nhóm (NHS), nhỏ 40 µL của 10 µg/mL kháng thể kháng *Salmonella* lên điện cực đã chức năng hóa và ủ trong 60 phút tại nhiệt độ phòng hoặc qua đêm ở 4 ^{o}C [20]. Sau các bước rửa, điện cực được ủ với vi khuẩn *Salmonella* ở nồng độ cố định 10^2 cfu/ml trong 30 phút. Rửa bằng PBS trước khi đo đạc hoặc bảo quản trong 4^0C.

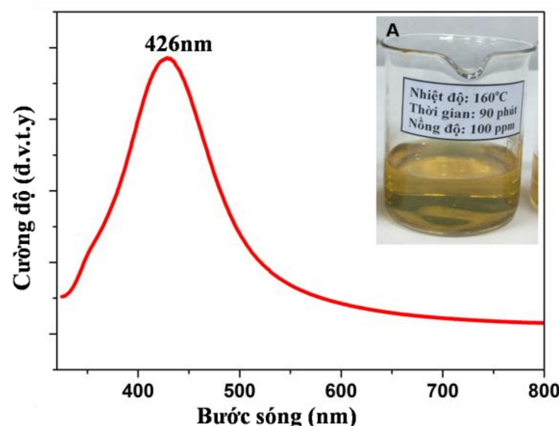
Xác định thuộc tính điện hóa và nhạy sinh học của điện cực SPE/AgNPs-GO thông qua vi khuẩn *Salmonella*

Các thông số điện hóa của SPE trần được khảo sát bằng 2 phương pháp đo trong 1 cốc 5 ml có dung dịch điện ly 5,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ chứa 0,1 M KCl. Đo thế quét vòng tuần hoàn - CV với các thông số (dải đo E_{vertex}= -0,3 V đến 0,6 V, tốc độ quét 50 mVs^{-1}, E_{step} = 0.01 V, $t_{deposition}$ = 60 s, $t_{equilibration}$ = 10 s), đo phổ tổng trở điện hóa - EIS (dải tần số từ 0.01 Hz đến 50 kHz, $t_{equilibration}$ = 10 s, E_{ac} = 0.01 V).

Điện cực SPE biến tính AgNPs-GO được rửa 3 lần bằng nước khử ion, sau khi gắn kháng thể và ủ với vi khuẩn được đưa vào khảo sát tính chất điện hóa để đánh giá cường độ dòng khuếch đại và khả năng truyền điện tử giữa dung dịch điện ly và bề mặt điện cực làm việc.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quá trình chế tạo và khảo sát vật liệu nano lai AgNPs-GO được xác định thông qua phổ UV-Vis hình 2. Kết quả cho thấy đỉnh phổ được phát hiện ở bước sóng 426 nm của vật liệu nano lai AgNPs-GO được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt ở điều kiện 160 ^{0}C, 90 phút, hình nhỏ 2A biểu diễn kết quả mẫu AgNPs-GO bằng mắt thường. Điều này đã chứng minh có sự hình thành hạt nano bạc. Tuy nhiên, để khẳng định các hạt nano bạc có gắn kết được với GO hay không cần có những kỹ thuật phân tích sâu hơn.

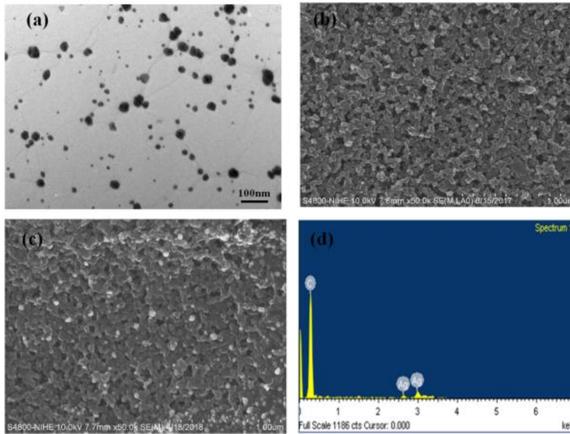


Hình 2: Phổ hấp thụ UV-Vis của AgNPs-GO (Mẫu thực tế ở hình trên góc phải)

Dung dịch sau khi tạo thành được đưa lên lưới đồng có phủ màng collodion-các bon, để khô trong điều kiện thường trước khi quan sát dưới kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả cho thấy các hạt nano bạc được hình thành trên các tấm GO với kích thước trung bình 18 nm (Hình 3a). Trước khi biến tính với AgNPs-GO, WE của SPE được kiểm tra dưới kính hiển vi điện tử quét (Hình 3b), hình ảnh cho thấy bề mặt điện cực sạch với các hạt các bon gắn kết tạo thành dạng xốp. Sau khi biến tính, kết quả cho thấy trên bề mặt có các hạt AgNPs bám dính và đan xen với các khe hở của màng các bon (Hình 3c). Thực tế quan sát không nhìn thấy các màng GO. Tuy nhiên, về bản chất màng này là một lớp nguyên tử các bon siêu mỏng nên độ phân giải của các loại kính hiển vi điện tử quét hiện nay khó có khả năng quan sát được. Ưu điểm vượt trội của việc biến tính SPE với AgNPs-GO chính là làm cho các hạt nano bạc gắn kết chặt chẽ trên điện cực, chúng không những bám dính tự nhiên trên bề mặt hay khe hở của màng các bon của WE mà còn được tăng cường nhờ sự hỗ trợ của lớp GO. Do vậy, bản chất SPE cũng coi như được biến tính với nano bạc một cách chắc chắn, từ đó làm tăng khả năng truyền tải điện tích từ dung dịch điện ly đến điện cực.

Để xác nhận chắc chắn sự tồn tại của nano bạc trên điện cực sau biến tính, phương pháp phân tích thành phần bằng tia X đã được thực hiện (Hình 3d). Phổ EDX cho thấy chỉ xuất hiện đỉnh các bon và đỉnh đặc trưng cho bạc. Điều này khẳng định chắc chắn rằng SPE đã được biến tính thành công với AgNPs-GO. Ngoài ra, phân tích cũng cho thấy phần trăm khối lượng thành

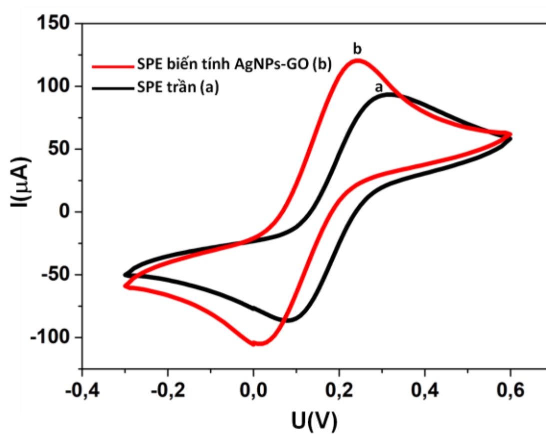
phần của các bon là 85,03%, của bạc là 14,97%, phần trăm nguyên tử các bon là 98,08%, của bạc là 1,92%.



Hình 3: Ảnh TEM của hạt nano lai AgNPs-GO (a), bề mặt SPE trước (b) và sau (c) khi biến tính với AgNPs-GO. Phổ EDX (d) của bề mặt điện cực SPE biến tínhvới AgNPs-GO.

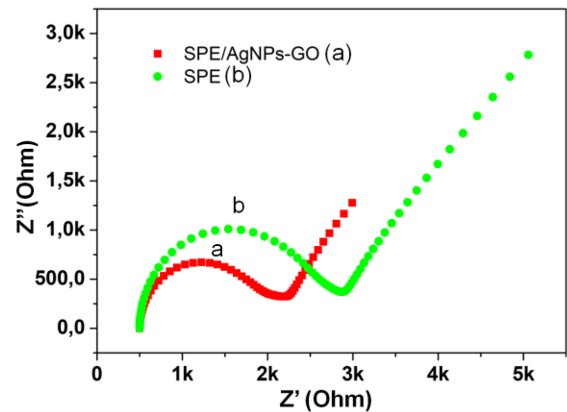
Thuộc tính điện hóa của điện cực biến tính được khảo sát thông qua phương pháp đo thế quét vòng tuần hoàn CV với tốc độ quét 50 mVs^{-1} ở dải quét điện áp từ -0,3 V đến +0,6 V (Hình 4) kết quả cho thấy đặc tính điện hóa của điện cực trần và điện cực biến tính không hề thay đổi, ở đó chỉ có sự khuếch đại tín hiệu dòng ôxy hóa - khử với $I_{peak(a)}$ là giá trị của điện cực trần, $I_{peak(b)}$ là giá trị dòng của điện cực biến tính. Như vậy, giá trị dòng tăng được xác định tương ứng I_{redox} = 85,6 μA và ΔI_{peak} = 0,525 μA theo công thức:

$$\Delta I_{peak} = (I_{peak(b)} - I_{peak(a)}) / I_{peak(a)} \text{ [21]}$$



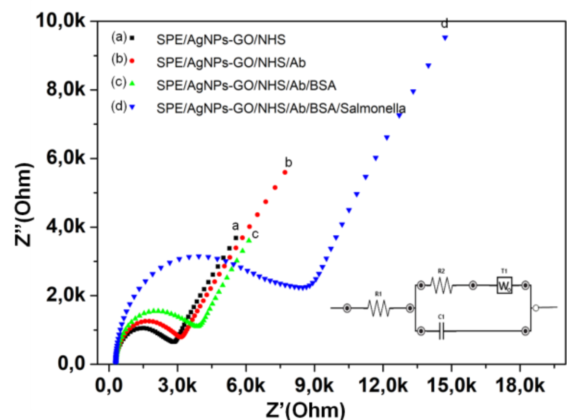
Hình 4: Phổ thế quét vòng tuần hoàn (CV) của SPE trần (a) và SPE biến tính AgNPs-GO (b) ở 50 mVs^{-1}.

Để chứng minh rõ ràng khả năng tăng cường trao đổi điện tích của điện cực biến tính, tác giả đã khảo sát đo phổ tổng trở so sánh giá trị điện trở chuyển tiếp của SPE và SPE/AgNPs-GO (Hình 5). Kết quả cho thấy giá trị R_{ct2} của điện cực biến tính là 2,03 kΩ. Giá trị R_{ct1} của điện cực trần là 2,48 kΩ như vậy, điện trở của điện cực biến tính đã giảm đi ΔR_{ct} = 0,45 kΩ, điều đó minh chứng cho khả năng linh hoạt trong quá trình trao đổi điện tử chuyển tích giữa bề mặt điện cực làm việc và dung dịch điện ly trong các phép đo điện hóa.



Hình 5: Phổ tổng trở (EIS) của (a) điện cực trần SPE và (b) điện cực biến tính SPE/AgNPs-GO trong dung dịch điện ly 5,0 mM K_3K_4và 0,1 M KCl.

Hình 6 là kết quả đánh giá ban đầu ứng dụng điện cực biến tính để dò tìm tác nhân gây bệnh là vi khuẩn Salmonella ở nồng độ 10^2 cfu/ml, các đường phổ tổng trở tương ứng SPE/AgNPs-GO/NHS (a), SPE/AgNPs-GO/Ab(b), SPE/AgNPs-GO/Ab/BSA (c) và đường phổ tổng trở cho giá trị R_{ct} lớn nhất tương ứng với việc ủ vi khuẩn Salmonella SPE/AgNPs-GO/Ab/BSA/Sal(d). Kết quả tổng hợp các giá trị R_{ct} theo các trạng thái có giá trị như trong Bảng 1.



Hình 6: Phổ tổng trở EIS của điện cực biến tính SPE/AgNPs-GO ứng dụng xác định vi khuẩn *Salmonella* nồng độ 10^2 cfu/ml trong dung dịch điện ly 5,0 mM K_3K_4 và 0,1 M KCl.

Kết quả FIT mạch điện tương đương các trạng thái của điện cực biến tính trong các bước cố định kháng thể và đo dò tìm vi khuẩn *Salmonella* cho thấy, điện trở chuyển tiếp tăng dần tương ứng với các giá trị (a) là 3,01 kΩ, (b) là 3,32 kΩ,, (c) là 4,45 kΩ, (d) là 8,76 kΩ. Sự tăng giá trị điện trở R_{ct} (Bảng 1) là minh chứng cho quá trình di chuyển điện tử trao đổi giữa bề mặt điện cực WE và dung dịch điện ly giảm dần do quá trình cố định, bắt cặp giữa các tác nhân sinh học (kháng nguyên - kháng thể) của vi khuẩn *Salmonella* đã tạo thành lớp sinh học cản trở quá trình truyền điện tử trên bề mặt điện cực biến tính và dung dịch điện ly.

Bảng 1: Tổng hợp các giá trị điện trở chuyển tiếp ở các trạng thái cố định phần tử sinh học và ứng dụng phát hiện vi khuẩn *Salmonella* của điện cực biến tính với AgNPs-GO

Giá trị điện trở chuyển tích (kΩ)	**SPE/AgNPs-GO/NHS**	**SPE/AgNPs-GO/NHS/Ab**	**SPE/AgNPs-GO/NHS/Ab/BSA**	**SPE/AgNPs-GO/NHS/Ab/BSA/ *Salmonella***
R_{ct}	3,01	3,32	4,45	8,76
R_{ct} (SPE/ AgNPs-GO)	2,53	2,53	2,53	2,53
ΔR_{ct}	0,48	0,79	1,92	6,23

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này cho thấy điện cực SPE đã được biến tính thành công với vật liệu nano lai AgNPs-GO. Khảo sát các thuộc tính điện hóa cho thấy khả năng tăng cường dòng oxy hóa - khử lên I_{redox} = 85,6 μA và điện trở chuyển tiếp giảm ΔR_{ct} = 0,45 kΩ so với điện cực trần. Thử nghiệm nhạy sinh học để phát hiện vi khuẩn *Salmonella* cho thấy có tín hiện ổn định với tỷ lệ tín hiệu/nhiễu lớn hơn 3:1. Nghiên cứu này là kết quả ban đầu minh chứng cho tiềm năng sử dụng các vật liệu nano lai AgNPs-GO để biến tính SPE nhằm xác định trực tiếp các tác nhân gây bệnh mà không cần phải có chất đánh dấu hay kháng thể thứ hai.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính thuộc chương trình Nghị định thư Việt Nam - Italia, mã số nhiệm vụ: NĐT.05.ITA/15 do Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương chủ trì.

Tài liệu tham khảo

[1] A. Hayat and J. L. Marty, *Sensors (Switzerland),* 14, 6, 10432–10453 (2014).

[2] Z. Chu, J. Peng, and W. Jin, , *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 243, 919–926 (2017).

[3] F. Arduini *et al.*, ,*TrAC - Trends Anal. Chem.*, 79, 114–126 (2016).

[4] M. Li, Y. T. Li, D. W. Li, and Y. T. Long, *Anal. Chim. Acta*, 734, 31–44 (2012).

[5] I. A. Tayeb and K. Abdul Razak, *J. Phys. Conf. Ser.*, 1083, 1 (2018)

[6] "Screen-Printed Gold Electrodes," *Dropsens*, (2017)

[7] Y. Song, Y. Luo, C. Zhu, H. Li, D. Du, and Y. Lin, *Biosens. Bioelectron.*, 76, 195–212 (2016)

[8] M. Trojanowicz, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 84 (2016)

[9] C. Karunakaran, P. Santharaman, and M. Das, *Nanocomposite Matrix Functionalization for Biosensors*. Elsevier Inc., (2015)

[10] X. Jiang *et al.*, *Analyst*, 138, 12, 3388 (2013)

[11] E. Sánchez-Tirado, A. González-Cortés, P. Yáñez-Sedeño, and J. M. Pingarrón, *Analyst*, 141, 20, 5730–5737 (2016).

[12] S. A. Lim and M. U. Ahmed, *RSC Adv.*, 6, 30, 24995–25014 (2016)

[13] A. S. Afonso *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 40, 1, 121–126 (2013)

[14] M. Xu, R. Wang, and Y. Li, *Talanta*, 148 (2016)

[15] M. Xu, R. Wang, and Y. Li, *Analyst*, 141, 18, 5441–5449 (2016)

[16] Y. H. Lin *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 23, 12, 1832–1837 (2008)

[17] A. Baradoke, B. Jose, R. Pauliukaite, and R. J. Forster, *Electrochim. Acta,* 306, 299–306 (2019).

[18] K. F. Chan, H. N. Lim, N. Shams, S. Jayabal, A. Pandikumar, and N. M. Huang, *Mater. Sci. Eng. C*, 58, 2015, 666–674 (2016).

[19] Q. Bao, D. Zhang, and P. Qi, *J. Colloid Interface Sci.*, 360, 2, 463–470 (2011).

[20] S. K. Bhatia *et al.*, *Anal. Biochem.*, 178, 2, 408–413 (1989)

[21] J. Zhou, L. Du, L. Zou, Y. Zou, N. Hu, and P. Wang, *Sensors Actuators, B Chem.*, 197, 220–227 (2014)

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $GdPO_4:Tb^{3+}$ TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT SỬ DỤNG KHUÔN MỀM DEG

Phạm Thị Liên[1,2], Nguyễn Thanh Hường[1,2*], Hoàng Thị Khuyên[1,2], Trần Thu Hương[1,2], Lê Quốc Minh[1,2,3]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Đại học Duy Tân, K7/25, Quang Trung, Đà Nẵng.

*Email: nthuongims@gmail.com

Tóm tắt:

Vật liệu thanh nano $GdPO_4:Tb^{3+}$ với các tỷ lệ mol của Tb^{3+}/Gd^{3+} là 0, 1, 3, 5, 7, 9% được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng khuôn mềm diethylene glycol (DEG). Cấu trúc, hình thái và tính chất của vật liệu được xác định bằng các phép đo hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X, phổ huỳnh quang, phổ hồng ngoại IR. Khảo sát ảnh hưởng của sự thay đổi tỷ lệ mol của Tb^{3+}/Gd^{3+} đến tính chất quang của vật liệu. Cường độ huỳnh quang của vật liệu thay đổi khi nồng độ ion Tb^{3+} pha vào vật liệu nền $GdPO_4$ thay đổi và cường độ huỳnh quang đạt giá trị cao nhất khi tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+} là 9%. Với phương pháp thủy nhiệt kết hợp với sự hỗ trợ của khuôn mềm DEG, các sản phẩm tạo thành khá đồng đều, kích thước chiều rộng khoảng 15-20 nm, chiều dài khoảng 400-500 nm. Các kết quả ban đầu cho thấy vật liệu thanh nano $GdPO_4:Tb^{3+}$ phát quang mạnh rất có triển vọng trong việc tạo ra công cụ đánh dấu nhận dạng invitro ứng dụng trong sinh y học.

Từ khóa*:* Thanh nano $GdPO_4:Tb^{3+}$, quang huỳnh quang, truyền năng lượng, đánh dấu y sinh

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, khoa học và công nghệ nano phát triển bùng nổ với các phương pháp chế tạo và tổng hợp vật liệu dễ dàng đơn giản. Các phương pháp khác nhau đã được sử dụng để tổng hợp vật liệu nano như phương pháp thủy nhiệt, đồng kết tủa… [1-6]. Trong đó, phương pháp thủy nhiệt có những lợi thế vượt trội như: nhiệt độ tổng hợp tương đối thấp (dưới 200^{o}C), kích thước, cấu trúc và hình thái học của sản phẩm phụ thuộc vào các điều kiện thủy nhiệt và dễ dàng được điều chỉnh, độ tinh khiết của sản phẩm cao do sự tái kết tinh xảy ra trong dung dịch thủy nhiệt. Tổng hợp vật liệu có sử dụng DEG giúp ổn định hình dáng vật liệu thanh, hạt và do đó ngăn chặn sự kết tụ của chúng sau khi tạo mầm. Vật liệu nano phát quang pha tạp với các đất hiếm có tầm quan trọng to lớn nhờ các ứng dụng công nghệ của chúng trong chiếu sáng, hiển thị, chụp ảnh tia X, laser, và các bộ khuếch đại cho truyền thông sợi quang [11-16] . Vật liệu nano với những hình dạng và đặc tính khác nhau mở ra những ứng dụng tiềm năng trong công nghệ nano [11]. Trong các loại muối lanthanide (photphat, borat và florua) thì vật liệu nano $LnPO_4$ đóng vai trò quan trọng không chỉ trong nghiên cứu cơ bản mà còn trong công nghiệp bởi những đặc tính độc đáo của nó [11]. Vật liệu nano $GdPO_4:Tb^{3+}$ với hai đặc trưng quang và từ có thể tạo thành công cụ đa năng ứng dụng trong y sinh, tăng tương phản trong chụp cộng hưởng từ MRI, nhận dạng tế bào ung thư [1-4]. Trong những nghiên cứu trước đây, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ dạng sợi, thanh ứng dụng thành công trong việc phát hiện nọc rắn hổ mang [6]. Trong nghiên cứu này chúng tôi tổng hợp vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sử dụng khuôn mềm diethylene glycol (DEG) nhằm chế tạo được vật liệu có hình dạng đồng đều, phân bố kích thước hẹp. Nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu thanh nano $GdPO_4:Tb^{3+}$ đặc biệt quan tâm là đặc tính phát quang của vật liệu. Vật liệu thanh nano $GdPO_4:Tb^{3+}$ phát quang mạnh rất có triển vọng trong việc tạo ra công cụ đánh dấu nhận dạng invitro ứng dụng trong sinh y học.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Hóa chất sử dụng trong tổng hợp vật liệu là những hóa chất có độ tinh khiết cao: $Gd(NO_3)_3.6H_2O$ 99.9% (Sigma-Aldrich), $Tb(NO_3)_3.6H_2O$ 99.9% (Sigma-Aldrich), Diethylene glycol (DEG), nước cất, nước khử ion, ethanol,...

Thí nghiệm tổng hợp vật liệu

Cho hỗn hợp ($Gd(NO_3)_3$ + $Tb(NO_3)_3$) theo tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+} là 1, 3, 5, 7, 9% vào 10ml dung môi DEG, lắc voltex mỗi lần 5 phút sau đó rung siêu âm cho đến khi dung dịch trong suốt tạo thành hỗn hợp dung dịch 1. Phân tán $NH_4H_2PO_4$ vào 10 ml DEG, rung siêu âm và lắc voltex trong 10 phút để dung dịch phân tán đều tạo thành hỗn hợp dung dịch 2. Nhỏ từ từ hỗn hợp dung dịch 1 vào hỗn hợp dung dịch 2 và khuấy trong 30’ ở nhiệt độ phòng. Sau đó cho toàn bộ hỗn hợp trên vào bình thủy nhiệt, tiến hành thủy nhiệt ở 140 ^oC trong 24 giờ. Dung dịch thu được mang đi ly tâm 3-4 lần bằng nước khử và ethanol. Sấy sản phẩm thu được trong vòng 24h ở nhiệt độ 70^0C.

Phương pháp nghiên cứu

Hình thái học của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM, Hitachi S4800). Cấu trúc của vật liệu được xác định trên hệ đo nhiễu xạ tia X D8 Advanced Bruker (Đức). Phổ huỳnh quang của vật liệu được đo trên hệ đo phổ kế phân giải cao - Model: IHR 550 với bước sóng kích thích 355 nm. Các phép đo được thực hiện tại Viện Khoa học Vật liệu và Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

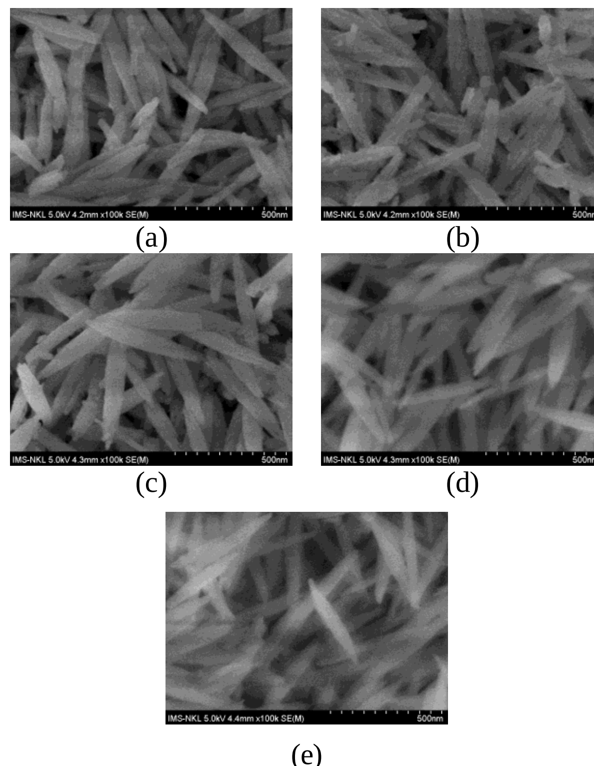
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đặc trưng hình thái học của vật liệu

Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát xạ trường FESEM.

Từ các kết quả ở Hình 1 có thể nhận thấy vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ thu được khi tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau đều có dạng thanh thoi với hai đầu thuôn nhọn. Bằng phương pháp thủy nhiệt kết hợp với sự hỗ trợ của khuôn mềm DEG, các sản phẩm tạo thành khá đồng đều với kích thước chiều rộng của thanh trong khoảng 15-20nm, chiều dài khoảng 400-500nm. Khi thay đổi tỷ lệ mol của Tb^{3+}/Gd^{3+}: (a)-1% (b)-3%; (c)-5%; (d)-7%; (e)-9% hình dạng, kích thước thu được không thay đổi nhiều, tuy nhiên có thể quan sát thấy mẫu có tỷ lệ 7 và 9% thu được đồng đều hơn.

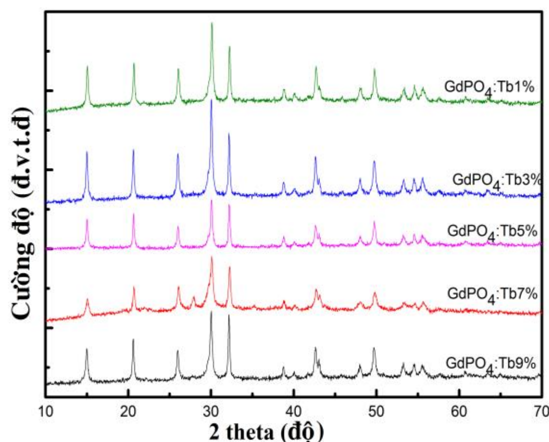
Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion Tb^{3+} đến cấu trúc vật liệu, chúng tôi tiến hành đo nhiễu xạ tia X của các sản phẩm này.



Hình 1: Ảnh FESEM của vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+}: (a)-1%; (b)-3%; (c)-5%; (d)-7%; (e)-9%.

Kết quả đo nhiễu xạ tia X

Phép đo nhiễu xạ tia X được tiến hành trên các mẫu tổng hợp $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+}: 1%; 3%; 5%; 7%; 9%, các kết quả được trình bày trên Hình 2.



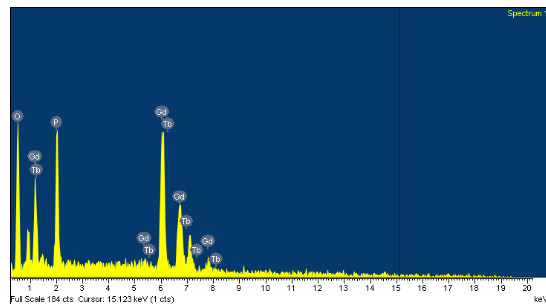
Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+}: 1%; 3%; 5%; 7%; 9%.

Các kết quả trình bày ở Hình 2 cho thấy với 5 tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+} : 1%; 3%; 5%; 7%; 9%, vật liệu thu được có độ tinh thể hóa cao, biểu hiện bằng các

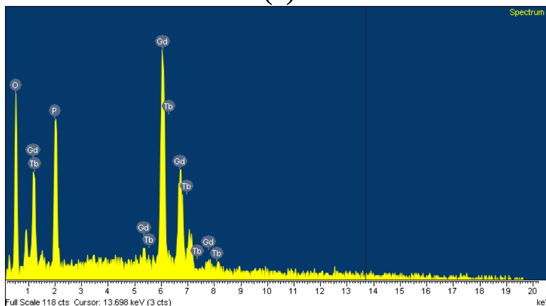
đỉnh nhiễu xạ sắc nhọn, đặc biệt là mẫu tổng hợp với tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+} là 9%. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X, các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các góc 2θ là 15; 20; 25,9; 30; 32,2; 38,9; 40; 42,7; 48; 49,7; 53; 54,5; 55,6 là các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu $GdPO_4.H_2O$ và $TbPO_4.H_2O$ phù hợp với thẻ chuẩn số 00-039-0232 và 00-045-0040. Các đỉnh nhọn, đặc trưng là đỉnh nhiễu xạ ứng với góc 2θ = 30^o cho thấy vật liệu dạng tinh thể kết tinh tốt, không pha tạp chất và có cấu trúc pha hexagonal kiểu rhabdophane.

Kết quả đo EDX của vật liệu

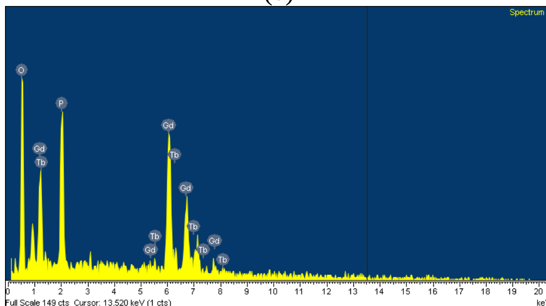
Để xác định thành phần các nguyên tố cũng như hàm lượng các nguyên tố tham gia vào vật liệu tổng hợp được, chúng tôi tiến hành đo phổ EDX.



(a)



(b)



(c)

Hình 3: Kết quả đo EDX của vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+}: a-1%; b-5%; c-9%

Hình 3 trình bày các kết quả đo EDX của vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+} là 1%, 5%, và 9%. Phép đo EDX được thực hiện ở các vị trí khác nhau của các mẫu để lấy giá trị trung bình các kết quả. Các kết quả cho thấy các mẫu tổng hợp ngoài các nguyên tố tham gia phản ứng là Gd, Tb, P, O, mẫu không bị lẫn tạp chất khác.

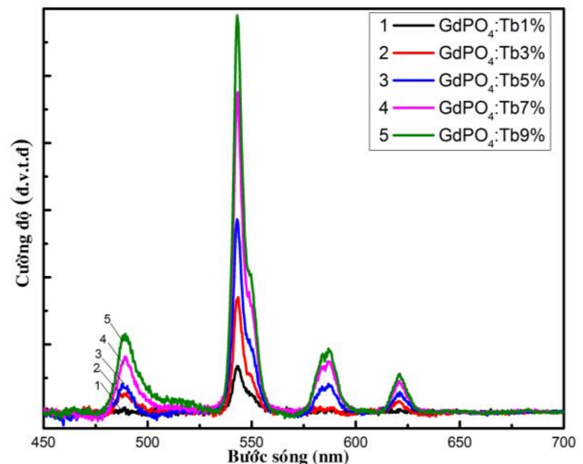
Bảng 1: Dữ liệu EDX của $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+}: 1%, 5% và 9%

TT	Ký hiệu mẫu	% Gd (L)		% Tb (L)		% O (K)		% P (K)	
		Khối lượng	Nguyên tử	Khối lượng	Nguyên tử	Khối lượng	Nguyên tử	Khối lượng	Nguyên tử
1	$GdPO_4:Tb^{3+}$1%	59.15	15.22	1.92	0.49	27.35	69.16	11.59	15.14
		53.04	12.37	2.75	0.63	31.25	71.65	12.96	15.35
2	$GdPO_4:Tb^{3+}$5%	61.75	18.27	5.74	1.68	22.20	64.56	10.31	15.49
		51.69	12.61	6.84	1.65	29.66	71.10	11.82	14.64
3	$GdPO_4:Tb^{3+}$9%	49.72	11.84	7.67	1.81	30.75	72.01	11.86	14.34
		50.32	12.10	7.65	1.82	30.41	71.88	11.62	14.19

Các số liệu trình bày ở Bảng 1 cho thấy dữ liệu phần trăm khối lượng và nguyên tử của các nguyên tố có trong vật liệu, các thành phần nguyên tố theo tỷ lệ phần trăm khối lượng của Gd giảm dần tương ứng với nồng độ tăng dần của Tb, điều này là phù hợp với sự thay đổi tỷ lệ Tb^{3+}/Gd^{3+} là 1%, 5%, và 9%.

Kết quả huỳnh quang của vật liệu

Để khảo sát cường độ phát quang và xác định các chuyển dời bức xạ giữa các mức năng lượng của điện tử trong vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của các mẫu đã chế tạo trên hệ đo quang phổ phân giải cao với bước sóng kích thích 355nm.



Hình 4: Phổ huỳnh quang của vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Gd^{3+}/Tb^{3+} là 1, 3, 5, 7, 9% kích thích ở bước sóng 355 nm

Hình 4 cho thấy phổ huỳnh quang của các mẫu $GdPO_4:Tb^{3+}$ có sự hỗ trợ của DEG với các tỷ lệ Tb^{3+}/ Gd^{3+} là 1%; 3%; 5%; 7%; 9% phát xạ ánh sáng xanh với các chuyển dời đặc trưng của Tb^{3+}: $^5D_4 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 4, 5, 6, 7). Ở bước sóng 489

nm, 543, 587 và 620 nm ứng với các chuyển dời $^5D_4\rightarrow^7F_4$, $^5D_4\rightarrow^7F_5$, $^5D_4\rightarrow^7F_6$ và $^5D_4\rightarrow^7F_7$ của Tb^{3+}, vạch phát xạ mạnh nhất ở 543 nm. Các kết quả thu được cho thấy cường độ huỳnh quang tăng dần theo tỷ lệ phần trăm Tb^{3+} pha vào, chúng ta nhận thấy rằng khi pha tạp Tb^{3+} vào thì huỳnh quang tăng lên rất mạnh nhờ quá trình truyền năng lượng của Tecbium sang Gadolinium. Khi thay đổi tỷ lệ của Gd^{3+} và Tb^{3+} có sự hỗ trợ của DEG thu được các thanh nano dạng thoi rất đồng nhất phân tán tốt trong môi trường nước.

KẾT LUẬN

Vật liệu $GdPO_4:Tb^{3+}$ tổng hợp bởi quá trình thủy nhiệt có sự hỗ trợ của khuôn mềm DEG có pha tinh thể là tetragonal, vật liệu kết tinh tốt. Vật liệu thu được có kích thước chiều rộng khoảng 15-20 nm, chiều dài khoảng 400-500 nm. Vật liệu nano phát quang tốt hơn khi pha tạp ion đất hiếm Tb^{3+} theo chiều tăng dần theo tỷ lệ Tb^{3+} do quá trình truyền năng lượng của Tecbium sang Gadolinium, mở ra tiềm năng lớn ứng dụng trong nhận dạng đánh dấu huỳnh quang trong y sinh.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia Việt Nam (NAFOSTED) theo mã số 103.03-2017.53. Các tác giả xin cảm ơn Phòng thí nghiệm Quang hoá Điện tử, Phòng thí nghiệm Trọng điểm Quốc gia về Vật liệu và Linh kiện Điện tử, Viện Khoa học Vật liệu, VAST đã tạo điều kiện trong việc thực hiện các thí nghiệm và đo đạc.

Tài liệu tham khảo

1. Q. Du, Z. Huang, Z. Wu, X. Meng, G. Yin, F. Gao and L. Wang, Dalton Trans, 44, 3934–3940 (2015).
2. Z. Wang, J. G. Li, Q. Zhu, Z. Ai, X. Li, X. Sun, B.N. Kim & Y. Sakka, Science And Technology Of Advanced Materials, Vol. 18, No.1, 447–457 (2017).
3. H. Song, L. Zhou, L. Li, F. Hong, X. Luo, Materials Research Bulletin, 48, 5013–5018 (2013).
4. H. Khajuria, J. Ladol, S. Khajuria, M. S. Shah, H. N. Sheikh, Materials Research Bulletin, Volume 80, 150-158 (2016).
5. S. J. Motloung, S. K. K. Shaat, K. G. Tshabalala and O. M. Ntwaeaborwa, Luminescence 31(5), 1069-1076 (2016).
6. P. T. Lien, N. T. Huong, T. T. Huong, H. T. Khuyen, N. T. N. Anh, N. D. Van, N. N. Tuan, V. X. Nghia, and L. Q. Minh, Journal of Nanomaterial, Article ID 3858439, 8 pages (2019).
7. A. Escudero, A. I. Becerro, C. Carrillo-Carrión, N. O. Núñez, . V. Zyuzin, M. Laguna, D. González-Mancebo, M. Ocaña and W. J. Parak, Nanophotonics, Vol 6, Issue 5, 881–921 (2017).
8. Z. Zheng, A. Daniel, W. Yu, B. Weber, J. Ling, and A. H. E. Müller, Chem. Mater, 25, 4585−4594 (2013).
9. J. Toudert, R. Serna, L. López-Conesa, J. M. Rebled, F. Peiro, S. Estradé, and L. C. Barrío, Phys. Chem. C, 119, 11800−11808 (2015).
10. H. Dong, S. R. Du, X. Y. Zheng, G. M. Lyu, L. D. Sun, L. D. Li, P. Z. Zhang, C. Zhang, and C. H. Yan, Chem. Rev, 115, 10725−10815 (2015).
11. C. R. Patra, G. Alexandra, S. Patra, D. S. Jacob, A. Gedanken, A. Landau and Y. Gofer. New J. Chem, 29, 733–739 (2005).
12. J. Yang, X. Wang, L. Song, N. Luo, J. Dong, S. Gan, L. Zou, Optical Materials 85, 71–78 (2018).
13. N. Yaiphaba, R. S. Ningthoujam, N. R. Singh, and R. K. Vatsa, Eur. J. Inorg. Chem, Volume 2010, 18, 2682–2687, (2010).
14. D. Zhu, J. Li, X. Guo, Q. Li, H. Wu, L. Meng and Z. Liu, Molecules, 24, 759 (2019).
15. X. Xu & X. Zhang & Y. Wu, Journal of Nanoparticle Research, 18:334, (2016).
16. Z. Khadraoui, K. Horchani-Naifer, M. Ferhi , M. Ferid, Optical Materials 47, 484–489 (2015).

HẤP PHỤ XANH METHYLENE TỪ VẬT LIỆU TỔ HỢP NANO OXIT SẮT TỪ/Ag/THAN SINH HỌC

Nguyễn Thị Luyến[1], Trần Quang Huy[2], Nguyễn Xuân Ca[1*]

[1]Khoa Vật lý và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên
[2]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, đường Tố Hữu, phường Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội

*Email: canx@tnus.edu.vn

Tóm tắt:

Hiện nay, ô nhiễm nguồn nước, đất và không khí là một vấn đề đáng báo động tại Việt Nam. Có nhiều kỹ thuật khác nhau để xử lý nguồn nước bị ô nhiễm. Trong bài này, chúng tôi sử dụng vật liệu tổ hợp cấu trúc nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học từ vỏ trấu để xử lý hấp phụ xanh methylene (MB). Vật liệu tổ hợp cấu trúc nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học được chế tạo bằng phương pháp thẩm thấu ướt. Đặc trưng về hình thái, thành phần của than sinh học, nano oxit sắt từ/Ag và nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học được khảo sát bằng phương pháp hiển vi điện tử quét và phân tích thành phần. Một số yếu tố ảnh hưởng như nồng độ ban đầu của xanh methylene, thời gian hấp phụ, pH, khối lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ xanh methylene cũng được khảo sát. Dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB lớn nhất đạt được tương ứng là 23,5 mg/g và 97,89 % sau thời gian rung lắc 60 phút, nồng độ xanh methylene ban đầu 30 mg/L, pH = 10. Nghiên cứu này đã cho thấy những ưu điểm của vật liệu tổ hợp chế tạo được như: than sinh học được tổng hợp từ vỏ trấu, đây là nguồn phế phẩm trong nông nghiệp, có sẵn, và rất dồi dào tại Việt Nam; sự kết hợp nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học làm tăng cường khả năng hấp phụ xanh methylene, đồng thời có thể sử dụng một từ trường ngoài để thu hồi vật liệu tổ hợp và tái sử dụng chúng.

Từ khóa: methylene blue, nano oxit sắt từ/bạc, than sinh học, nguồn nước bị ô nhiễm.

MỞ ĐẦU

Thuốc nhuộm là chất gây ô nhiễm, tồn tại trong nước thải của một số ngành công nghiệp như dệt, da giày, chế biến thực phẩm, giấy... Chúng là những hợp chất thơm có các thành phần nhóm chức phức tạp và khó phân hủy [1]. Phần lớn thuốc nhuộm là độc hại đối với môi trường và có khả năng gây ung thư nếu con người tiếp xúc với nồng độ lớn trong thời gian dài. Do vậy, việc loại bỏ các thuốc nhuộm khỏi nước thải công nghiệp là một vấn đề quan trọng của ngành môi trường. Methylene blue (MB) là một hợp chất hóa học thơm dị vòng, ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau như sinh học và hóa học. Ở nhiệt độ phòng, MB có dạng bột đặc, không mùi và màu xanh đậm, khi hòa tan trong nước thu được dung dịch màu xanh. Một số phương pháp truyền thống trên cơ sở vật lý và hóa học để làm sạch MB đã được sử dụng như thẩm thấu ngược, lắng đọng, điện hóa, oxi hóa, trao đổi ion, màng lọc, hấp phụ [2,3]… Trong đó, hấp phụ là một kỹ thuật được sử dụng rộng rãi, mang lại hiệu quả kinh tế cao [4–7]. Gần đây, các phế phẩm trong nông nghiệp khác nhau như vỏ trấu [8], vỏ lạc [9,10], bã cà phê [11], mùn cưa [12], thân cây chuố i[13], vỏ cam [6], rơm rạ [14], bùn [15], vỏ cám lúa mì [16,17] đã được nghiên cứu để loại bỏ thuốc nhuộm màu. Các hạt nano oxit sắt từ đã được nghiên cứu rộng rãi như một chất hấp phụ mới với diện tích bề mặt lớn, thể hiện tính chất siêu thuận từ [18,19]. Hiện nay, có nhiều phương pháp chế tạo các hạt nano oxit sắt từ như đồng kết tủa, vi nhũ tương, phân hủy nhiệt, thủy nhiệt, trong số các phương pháp này thì phương pháp đồng kết tủa là một một phương pháp chế tạo đơn giản. Việc kết hợp các hạt nano oxit sắt từ và than sinh học đã được nghiên cứu trước đó [20–23], tuy nhiên cho đến nay chưa có công bố nào nghiên cứu sử dụng vật liệu tổ hợp nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học để xử lý thuốc nhuộm màu. Do đó, trong nghiên cứu này, chúng tôi tạo ra vật liệu tổ hợp cấu trúc nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học để loại bỏ MB với mong muốn tăng khả năng hấp phụ MB, đồng thời tận dụng được nguồn nguyên liệu sẵn có trong nông nghiệp, giảm chi phí giá thành. Ảnh hưởng của các thông số như nồng độ MB ban đầu, pH, thời gian rung lắc, khối lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ, hiệu suất loại bỏ MB được khảo sát.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất:

Muối ferrous chloride ($FeCl_2.4H_2O$), muối ferric

chloride ($FeCl_3.6H_2O$), dung dịch ammonia (NH_4OH), bạc nitrat ($AgNO_3$), PVP được mua từ hãng Sigma Aldrich, Merck. Khí trơ Argon được mua từ hãng Messer, dung dịch nước cất 2 lần được sử dụng để làm sạch.

Công nghệ chế tạo vật liệu tổ hợp nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học

Được chia thành 3 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Chế tạo than sinh học bằng quá trình hydro cácbon hóa từ phế phẩm nông nghiệp: nguyên liệu ban đầu là vỏ trấu được thu gom từ khu vực trung du miền núi phía Bắc, sau đó làm sạch bằng cách sàng lọc, sấy khô. Quá trình hydro cácbon hóa để tạo ra than sinh học được thực hiện tại nhiệt độ 400^{o}C, trong thời gian 4 giờ.

Giai đoạn 2: Chế tạo vật liệu nano oxit sắt từ/Ag bằng phương pháp biến đổi đồng kết tủa từ Fe^{2+} và Fe^{3+} trong nước cất. Một hỗn hợp bao gồm 0.6 g $FeCl_2.4H_2O$ và 1.6 g $FeCl_3.6H_2O$ được hòa tan trong 25 ml dung dịch nước cất tại 75^{o}C, sau đó 5 ml dung dịch NH_4OH được thêm vào để tạo ra các hạt nano oxit sắt từ. Sau 30 phút, dung dịch gồm $AgNO_3$ và PVP được bơm vào hỗn hợp chứa các hạt nano oxit sắt từ để tạo nano oxit sắt từ/Ag. Phản ứng được thực hiện trong môi trường khí trơ Ar. Sản phẩm sau đó được lọc rửa nhiều lần với nước cất để làm sạch.

Giai đoạn 3: Chế tạo vật liệu tổ hợp nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học bằng phương pháp thẩm thấu ướt: một hỗn hợp gồm nano oxit sắt từ/Ag và than sinh học với tỷ lệ khối lượng 1:10 được trộn trong 100 ml dung dịch nước cất, rung lắc trong 1 giờ tại nhiệt độ phòng. Sản phẩm cuối cùng được làm sạch nhiều lần với nước cất, sau đó sấy khô tại 60^{o}C để khảo sát các đặc trưng của mẫu và xử lý hấp phụ.

Các phương pháp khảo sát đặc trưng của mẫu

Hình thái và thành phần của vật liệu được phân tích dựa trên kính hiển vi điện tử quét phân giải cao (FE-SEM) Hitachi S-4800 và phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), Horiba. Trước và sau khi hấp phụ, nồng độ của dung dịch MB được xác định bằng phổ UV-Vis (Jasco-670) tại bước sóng 664 nm.

Các phương pháp hấp phụ

Đầu tiên, dung dịch MB với nồng độ 1000 mg/L được hòa tan trong nước cất trước khi pha loãng thành các dung dịch MB có nồng độ khác nhau. Tất cả các thực nghiệm khảo sát việc loại bỏ MB được tiến hành trong bình tam giác bằng cách lấy 25 mg chất hấp phụ và 25 ml dung dịch MB, tốc độ rung lắc 200 rpm. Ảnh hưởng của các thông số công nghệ như nồng độ MB ban đầu, thời gian hấp phụ, pH, khối lượng đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ đã được nghiên cứu. pH của dung dịch được điều chỉnh bằng cách nhỏ thêm dung dịch NaOH hoặc HCl 0.1 M.

Hiệu suất hấp phụ loại bỏ MB trong các thực nghiệm được tính dựa trên phương trình (1):

$$H = \frac{C_0 - C_{cb}}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

Trong đó: H là hiệu suất hấp phụ; C_o là nồng độ dung dịch ban đầu (mg/L); C_{cb} là nồng độ dung dịch khi đạt cân bằng hấp phụ (mg/L).

Dung lượng hấp phụ cân bằng được tính toán dựa trên phương trình (2):

$$q = \frac{C_0 - C_{cb}}{m} \times V \qquad (2)$$

Trong đó: q là dung lượng hấp phụ cân bằng (mg/g); V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (lít); m là khối lượng chất hấp phụ (g); C_0 là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm ban đầu (mg/L); C_{cb} là nồng độ của chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/L).

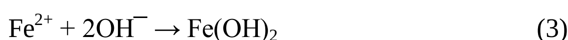
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

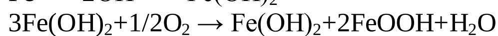
Đặc trưng hình thái, thành phần

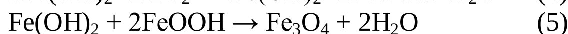
Trên Hình 1 (a, b, c) là ảnh FESEM tương ứng của than sinh học, nano oxit sắt từ/Ag và nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học. Ảnh FESEM (Hình 1a) cho thấy bề mặt của than sinh học được chế tạo từ vỏ trấu (hydro carbon hóa tại 400^{o}C, trong 4 giờ) có cấu trúc lỗ xốp với hàm lượng khoáng chất cao được bao phủ bên trong các lỗ xốp có kích thước micro hay macro và một ít lượng khoáng chất rải rác trên bề mặt của than sinh học, đây là nguyên nhân dẫn đến làm giảm diện tích bề mặt của than sinh học [24]. Ảnh FESEM của nano oxit sắt từ/Ag (Hình 1b) cho thấy

chúng có cấu trúc lõi/vỏ với kích thước khoảng 20-30 nm, Hình 1c ảnh FESEM chỉ ra, các hạt nano oxit sắt từ/Ag đã được thẩm thấu trên nền than sinh học. Kết quả phân tích thành phần bằng EDX của than sinh học, nano oxit sắt từ/Ag, nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học được chỉ ra trên Hình 1(d,e,f) tương ứng. Chỉ số phần trăm khối lượng và phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có trong các mẫu than sinh học, nano oxit sắt từ/Ag, nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học được chỉ ra tương ứng trong Bảng 1, Bảng 2 và Bảng 3.

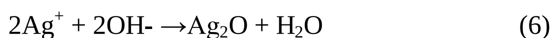
Từ kết quả phân tích hình thái, thành phần khẳng định rằng đã chế tạo thành công cấu trúc nano oxit sắt từ/Ag trên nền than sinh học bằng phương pháp thẩm thấu ướt. Chúng tôi đề xuất cơ chế hình thành nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học như sau: (1) Dung dịch Fe^{2+} và Fe^{3+} được hòa tan trong nước cất dưới điều kiện khuấy từ; (2) dung dịch $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ được hình thành từ Fe^{2+} và Fe^{3+} khi NH_4OH được thêm vào; (3) trong suốt quá trình bay hơi của dung môi, dung dịch $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$ mất nước để hình thành các hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4; (4) dung dịch Ag^+ được bơm tiếp vào trong hỗn hợp chứa nano oxit sắt từ Fe_3O_4 và NH_4OH hình thành lên lớp vỏ Ag bao quanh hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 nhờ có PVP; (5) cấu trúc nano oxit sắt từ Fe_3O_4/Ag được chất lên mạng nền than sinh học thông qua quá trình thẩm thấu ướt. Chúng tôi đề xuất các phương trình phản ứng sau cho cơ chế hình thành các hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 [25,26].

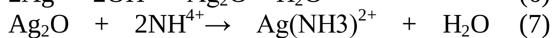

$Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$ (3)


$3Fe(OH)_2+1/2O_2 \rightarrow Fe(OH)_2+2FeOOH+H_2O$ (4)


$Fe(OH)_2 + 2FeOOH \rightarrow Fe_3O_4 + 2H_2O$ (5)

Cơ chế tạo ra lớp vỏ Ag bao xung quanh hạt nano oxit sắt từ Fe_3O_4 [25,27].


$2Ag^+ + 2OH- \rightarrow Ag_2O + H_2O$ (6)


$Ag_2O + 2NH^{4+} \rightarrow Ag(NH3)^{2+} + H_2O$ (7)

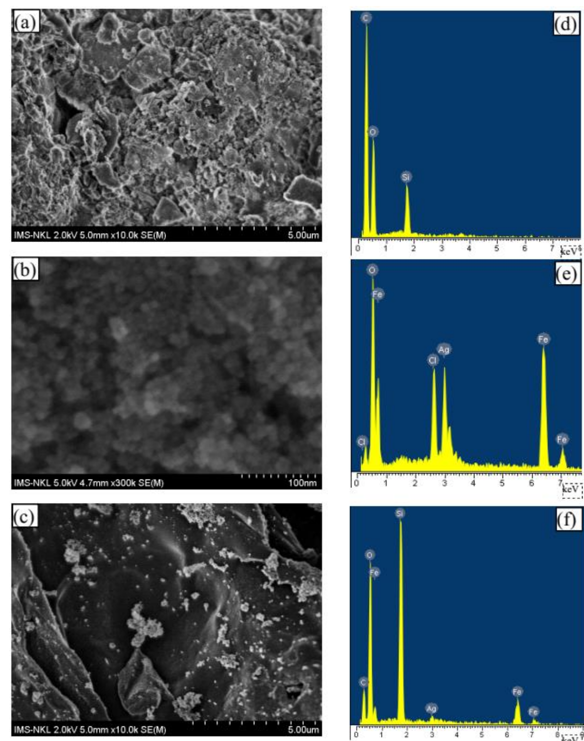

$Ag(NH3)^{2+} \rightarrow Ag^0$ (8)

Bảng 1. Thành phần hóa học của mẫu than sinh học được phân tích từ phổ tán sắc năng lượng.

Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C	54,67	62,68
O	40,74	35,06
Si	4,60	2,25
Tổng	100,00	

Bảng 2. Thành phần hóa học của mẫu Fe_3O_4/Ag được phân tích từ phổ tán sắc năng lượng.

Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
O	31,82	63,69
Cl	6,92	6,25
Fe	42,93	24,62
Ag	18,33	5,44
Tổng	100,00	

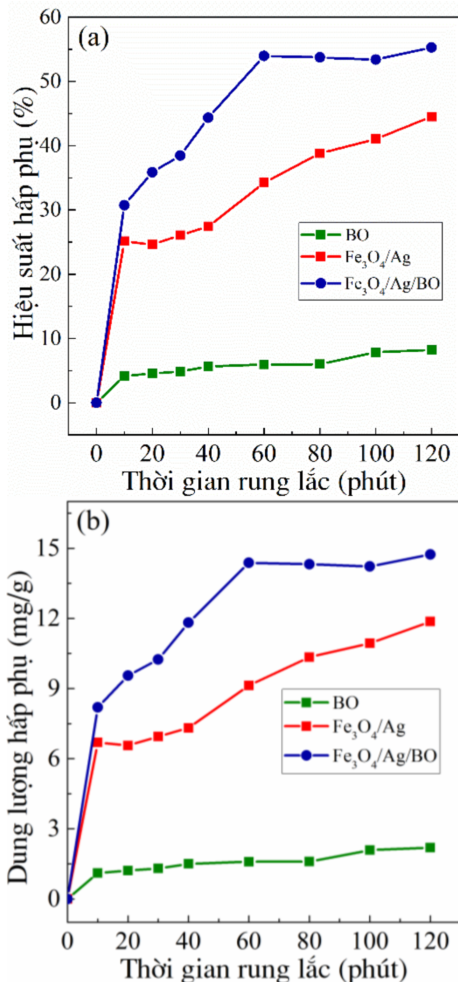


Hình 1. Ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao (a,b,c) và phổ tán sắc năng lượng (d,e,f) tương ứng của: than sinh học, hạt nano oxit sắt từ/Ag, và hạt nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học.

Bảng 3. Thành phần hóa học của mẫu Fe_3O_4/Ag/than sinh học được phân tích từ phổ tán sắc năng lượng.

Nguyên tố	Khối lượng (%)	Nguyên tử (%)
C	19,87	30,56
O	44,64	51,54
Si	20,05	13,18
Fe	12,99	4,30
Ag	2,44	0,42
Tổng	100,00	

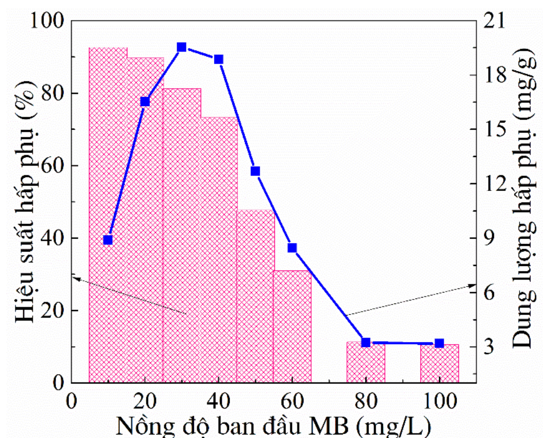
Khả năng hấp phụ MB của than sinh học gốc (BO), hạt nano oxit sắt từ/Ag (Fe_3O_4/Ag), hạt nano oxit sắt từ/Ag/than sinh học (Fe_3O_4/Ag/BO)



Hình 2. So sánh sự phụ thuộc của: (a) hiệu suất hấp phụ và (b) dung lượng hấp phụ MB của BO, Fe_3O_4/Ag và Fe_3O_4/Ag/BO vào thời gian rung lắc: nồng độ ban đầu MB là 50 mg/L; khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL; nhiệt độ 30°C.

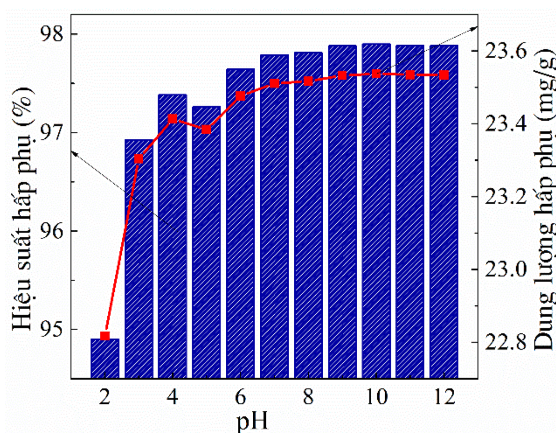
Trên Hình 2(a,b) so sánh hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB theo thời gian rung lắc từ 10 phút đến 120 phút của BO, Fe_3O_4/Ag và Fe_3O_4/Ag/BOtại nồng độ MB ban đầu 50 mg/L. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB được tính toán dựa trên phương trình (1) và (2). Kết quả cho thấy, so với Fe_3O_4/Ag và Fe_3O_4/Ag/BO thì BO có khả năng hấp phụ thấp nhất: hiệu suất hấp phụ của BO ~8%, Fe_3O_4/Ag ~42% và Fe_3O_4/Ag/BO ~55%, tương ứng. Hình 2(b) so sánh dung lượng hấp phụ của của BO, Fe_3O_4/Ag và Fe_3O_4/Ag/BOcho thấy dung lượng hấp phụ của BO~2,2 mg/g, Fe_3O_4/Ag ~ 11,7 mg/g và Fe_3O_4/Ag/BO ~15,2 mg/g, tại thời gian rung lắc 120 phút. Dựa trên các kết quả nhận được chúng tôi nhận thấy rằng, việc kết hợp cấu trúcnano Fe_3O_4/Ag với BO có hai chức năng: tăng cường khả năng hấp phụ (từ 2,2 đến 15,2 mg/g) và có thể thu hồi lại than sinh học để tái sử dụng bằng cách sử dụng từ trường ngoài. Chúng tôi suy đoán việc tăng cường khả năng hấp phụ MB của Fe_3O_4/Ag/BO là do có sự tăng cường của tương tác tĩnh điện giữa Fe_3O_4/Ag/BO tích điện âm và MB tích điện dương. Tuy nhiên, trong kết quả nghiên cứu này thì dung lượng hấp phụ MB của Fe_3O_4/Ag/BO chưa cao (15,2 mg/g), điều này có thể là do điều kiện công nghệ chế tạo của BO chưa được tối ưu làm cho khả năng hấp phụ và dung lượng hấp phụ MB của BO thấp (vỏ trấu được nung tại 400°C, trong vòng 4 giờ). Dựa trên kết quả khảo sát hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB theo thời gian của BO, Fe_3O_4/Ag và Fe_3O_4/Ag/BO, chúng tôi lựa chọn chất hấp phụ Fe_3O_4/Ag/BO để tiếp tục khảo sát ảnh hưởng của các thông số như: nồng độ MB ban đầu, độ pH, thời gian rung lắc, khối lượng chất hấp phụ đến khả năng loại bỏ MB.

Trên Hình 3 là kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu (từ 10 đến 100 mg/L) đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe_3O_4/Ag/BO. Thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, tại nhiệt độ 30°C. Kết quả cho thấy, tại nồng độ MB ban đầu 30 mg/L thì dung lượng hấp phụ đạt giá trị lớn nhất ~ 19,5 mg/g và hiệu suất hấp phụ ~ 81.25 %; nồng độ MB ban đầu là 100 mg/L thì dung lượng hấp phụ đạt giá trị nhỏ nhất ~3,2 mg/g và hiệu suất hấp phụ nhỏ nhất ~ 10.59%. Việc giảm hiệu suất hấp phụ từ 92,6 % xuống 10,59 % khi tăng nồng độ MB ban đầu từ 10 mg/L đến 100 mg/L có thể được lý giải là do lượng MB tăng, trong khi khối lượng chất hấp phụ không đổi và các vị trí mao dẫn hấp phụ trên bề mặt của Fe_3O_4/Ag/BO bị giới hạn.



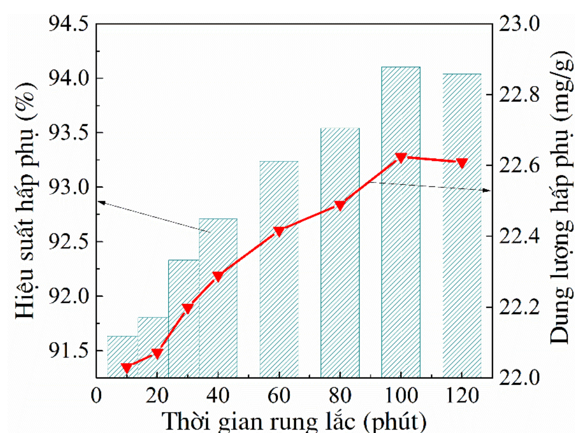
Hình 3. Ảnh hưởng của nồng độ MB ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe_3O_4/Ag/BO, thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C.

pH của dung dịch chất màu MB đóng vai trò quan trọng đến khả năng hấp phụ bởi vì nó ảnh hưởng đến cả mức độ ion hóa của chất màu cũng như các đặc trưng bề mặt của chất hấp phụ. Để chứng minh ảnh hưởng của dung dịch pH đến sự hấp phụ MB, thực nghiệm được tiến hành khi thay đổi pH trong khoảng từ 2 đến 12. Nồng độ MB ban đầu, thời gian rung lắc và khối lượng của chất hấp phụ Fe_3O_4/Ag/BO được cố định tương ứng là 30 mg/L; 60 phút và 25 mg/25 mL. Hình 4 chỉ ra ảnh hưởng của pH đến dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ MB của Fe_3O_4/Ag/BO. Có thể nhận thấy rằng, pH của dung dịch MB ảnh hưởng không đáng kể đến khả năng hấp phụ của Fe_3O_4/Ag/BO, ngoại trừ điểm pH = 2 của dung dịch MB. Dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ MB đạt giá trị cao nhất có giá trị tương ứng 23,5 mg/g và 97,89% tại pH = 10; khi pH = 2 dung lượng hấp phụ và hiệu suất loại bỏ MB đạt giá trị thấp nhất tương ứng 22,8 và 94,9 %. Chúng tôi cho rằng, có thể đây là hệ quả của tương tác hút tĩnh điện giữa bề mặt tích điện âm của Fe_3O_4/Ag/BO và tích điện dương của MB dẫn đến làm giảm khả năng hấp phụ MB tại pH có giá trị thấp.

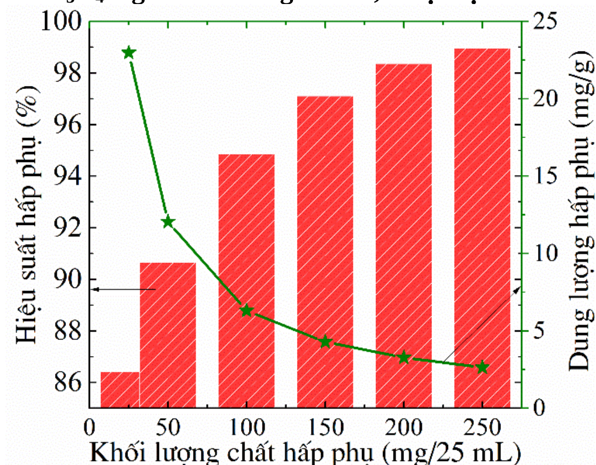


Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe_3O_4/Ag/BO, sử dụng nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, thời gian rung lắc 60 phút, khối lượng chất hấp phụ 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C.

Việc xác định thời gian cân bằng đóng một vai trò quan trọng trong quá trình xử lý hấp phụ. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến khả năng loại bỏ MB của Fe_3O_4/Ag/BO được xác định trong khoảng thời gian từ 10 phút đến 120 phút, tại pH = 10 đã được khảo sát để xác định thời gian cân bằng (Hình 5). Có thể nhận thấy rằng, sự hấp phụ xảy ra nhanh ngay sau 10 phút. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ sau 10 phút đạt giá trị tương ứng 91,63 % và 22.03mg/g; sau 120 phút hiệu suất và dung lượng hấp phụ tăng lên không đáng kể tương ứng là 94,03 % và 22,06 mg/g. Hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB đạt giá trị lớn nhất tại thời gian 100 phút có giá trị tương ứng 94.1 % và 22,62 mg/g. Điều này có thể lý giải, trong giai đoạn đầu các vị trí mao dẫn của Fe_3O_4/Ag/BO lớn nên quá trình hấp phụ xảy ra nhanh, trong giai đoạn tiếp theo, quá trình hấp phụ đạt tới trạng thái bão hòa do có sự hạn chế của các vị trí mao dẫn trên chất hấp phụ và kết quả sự hấp phụ trở lên ổn định. Xu hướng này cũng được chỉ ra trong các nghiên cứu trước đó [28–30].



Hình 5. Ảnh hưởng của thời gian rung lắc đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB của Fe_3O_4/Ag/BO tại nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L,pH = 10, khối lượng chất hấp phụ Fe_3O_4/Ag/BO là 25 mg/25 mL, nhiệt độ 30°C.



Hình 6. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ Fe_3O_4/Ag/BO đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ MB tại nồng độ ban đầu MB = 30 mg/L, pH = 10, nhiệt độ 30°C.

Khối lượng chất hấp phụ là một thông số quan trọng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ tại nồng độ ban đầu nhất định của chất bị hấp phụ. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ từ 25 mg đến 250 mg trong 25 mL dung dịch MB tại nồng

độ ban đầu 30 mg/L, pH = 10 và nhiệt độ 30^oC được chỉ ra trên Hình 6.

Kết quả cho thấy, khối lượng chất hấp phụ ảnh hưởng đến dung lượng và hiệu suất hấp phụ MB. Hiệu suất hấp phụ MB tăng từ 86.4 đến 98.9 %, trong khi đó dung lượng hấp phụ giảm từ 22,97 đến 2,63 mg/g khi khối lượng thay đổi từ 25 đến 250 mg. Dựa trên kết quả này, có thể nhận thấy khối lượng chất hấp phụ đóng một vai trò quan trọng trong quá trình hấp phụ MB bằng vật liệu Fe_3O_4/Ag/BO. Hiệu suất hấp phụ MB tăng khi tăng khối lượng chất hấp phụ có thể là do tồn tại một số lượng lớn các vị trí mao dẫn trên bề mặt của Fe_3O_4/Ag/BO, điều này dẫn đến sự gia tăng các liên kết hoạt động các vị trí mao dẫn tham gia vào quá trình hấp phụ. Phát hiện này của chúng tôi cho thấy rằng, rất có thể cấu trúc nano Fe_3O_4/Ag có diện tích bề mặt lớn và có những đặc tính riêng khi kết hợp với than sinh học đã làm tăng cường các vị trí mao dẫn. Kết quả nghiên cứu tương tự cũng đã nhận được trong các nghiên cứu trước đó [31,32].

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tạo ra vật liệu hấp phụ mới, có giá thành thấp bằng cách phủ cấu trúc nano Fe_3O_4/Ag trên nền than sinh học để tạo ra vật liệu Fe_3O_4/Ag/than sinh học cho việc loại bỏ MB từ dung dịch nước. Các đặc trưng hình thái, thành phần được phân tích bằng FESEM và EDX. Các thông số khảo sát để đạt được dung lượng và hiệu suất hấp phụ lớn nhất: khối lượng chất hấp phụ là 25 mg/25 mL, thời gian rung lắc 60 phút tại nồng độ MB ban đầu 30 mg/L; pH = 10. Vật liệu hấp phụ Fe_3O_4/Ag/than sinh học hứa hẹn nhiều tiềm năng cho việc xử lý các chất hữu cơ trong nước thải công nghiệp. Phương pháp hấp phụ sử dụng các hạt nano Fe_3O_4/Ag trên nền than sinh học có giá thành thấp có thể thay thế các phương pháp truyền thống để loại bỏ các chất màu hữu cơ.

Tài liệu tham khảo

1. A. Bhatnagar and A. K. Jain, J Colloid Interface Sci. 281, 49 (2005).

2. E. Section, **44**, 3508 (2010).

3. S. Chen, Y. Zou, Z. Yan, W. Shen, S. Shi, X. Zhang, and H. Wang, J. Hazard Mater. 1**61**, 1355 (2009).

4. I. Ali and V. K. Gupta, Nat. Protoc. 1, 2661 (2007).

5. P. Taylor, V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, and M. M. L. R. Carrott, 37 (n.d.).

6. V. K. Gupta and A. Nayak, Chem. Eng. J. **180**, 81 (2012).

7. F. Moeinpour, A. Alimoradi, and M. Kazemi, J Environ Health Sci Eng 1 (2014).

8. S. Chakraborty, S. Chowdhury, P. Das Saha, and C. Violet, Carbohydr. Polym. **86**, 1533 (2011).

9. Y. Liu, X. Sun, and B. Li, Carbohydr. Polym. **81**, 335 (2010).

10. I. Safarik and M. Safarikova, Phys. Procedia **9**, 274 (2010).

11. I. Safarik, K. Horska, and B. Svobodova, 345 (2012).

12. I. Safarik, P. Lunackova, F. Weyda, and M. Safarikova, **61**, 247 (2007).

13. O. S. Bello, 37 (n.d.).

14. T. Robinson, B. Chandran, and P. Nigam, **36**, 2824 (2002).

15. S. Ozmihci and F. K. Ã, **81**, 307 (2006).

16. Y. Bulut and H. Ayd, **194**, 259 (2006).

17. M. T. Sulak and E. Demirbas, **98**, 2590 (2007).

18. N. Zhu, H. Ji, P. Yu, J. Niu, M. U. Farooq, M. W. Akram, I. O. Udego, H. Li, and X. Niu, 1 (2018).

19. J. Yang, B. Hou, J. Wang, B. Tian, J. Bi, N. Wang, and X. Li, (2019).

20. N. Alizadeh, S. Shariati, and N. Besharati, Int. J. Environ. Res. **11**, 197 (2017).

21. K. P. Singh, S. Gupta, A. K. Singh, and S. Sinha, J. Hazard. Mater. **186**, 1462 (2011).

22. T. Madrakian, A. Afkhami, and M. Ahmadi, Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc. **99**, 102 (2012).

23. S. Singh, K. C. Barick, and D. Bahadur, J. Hazard. Mater. **192**, 1539 (2011).

24. X. Q. Liu, H. Ding, Y. Wang, W. Liu, and H. Jiang, (2016).

25. A. Amarjargal, L. D. Tijing, I. Im, and C. S. Kim, Chem. Eng. J. (2013).

26. L. Cnrs, M. Letort, G. D. S. Mssbauer, and D. Sciences, **34**, 797 (1993).

27. V. G. Pol, D. N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, and A. Gedanken, 3352 (2002).

28. M. El Alouani, S. Alehyen, M. El Achouri, and M. Taibi, **2019**, (2019).

29. D. Pathania, S. Sharma, and P. Singh, Arab. J. Chem. (2013).

30. H. T. Van, T. Minh, and P. Nguyen, (2018).

31. E. Siswoyo, A. R. Adrian, and S. Tanaka, **1012**, 2 (2018).

32. J. Yu, X. Zhang, D. Wang, and P. Li, 1 (2018).

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CHẤT MÀU METHYLENE BLUE CỦA VẬT LIỆU GRAPHENE HYDROGEL

Nguyễn Xuân Sáng[1*], Trần Thị Mai Thy[1], Lưu Thị Lan Anh[2], Võ Quang Mai[1]

[1]Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, phường 3, quận 5, Tp. Hồ Chí Minh.
[2]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*Email: sang_nguyen_xuan@yahoo.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công graphene oxit (GO) từ graphite tự nhiên bằng phương pháp Hummer's cải tiến. Vật liệu graphene hydrogel (GH) với cấu trúc 3D được tổng hợp từ graphene oxit (GO) bằng phương pháp khử hóa học với vitamin C (LAA) ở nhiệt độ thấp. Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng chất khử trong quá trình hình thành vật liệu cấu trúc 3D tự sắp xếp GH cho thấy tỷ lệ tối ưu giữa GO và LAA là 1: 8. Hình thái và cấu trúc của vật liệu được xác định qua kính hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X, và phổ Raman. Khả năng hấp phụ của vật liệu GH với chất màu methylene blue (MB) được đánh giá bằng phổ UV-vis. Mô hình tĩnh đã được thực hiện để khảo sát các điều kiện tối ưu của quá trình hấp phụ, trong điều kiện pH=11 với thời gian tương tác hai ngày hiệu suất hấp phụ đạt được là 97%. Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ của vật liệu tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Dung lượng hấp phụ tối đa được tính theo mô hình Langmuir là 529.1 µmol/g.

Từ khóa*:* Graphene hydrogel, khử hóa học, hấp phụ

GIỚI THIỆU

Vật liệu graphene trên cơ sở nhận được nhiều sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học trên thế giới, kể từ lần đầu tiên graphene được chế tạo thành công bằng phương pháp bóc tách cơ học từ graphite tự nhiên bởi hai nhà khoa học người Anh là Andre Geim và Kostya Novoselov vào năm 2004, năm 2010 giải Nobel Vật lý đã được trao cho hai nhà khoa học [1]. Graphene là vật liệu 2D mới, có chiều dày bằng một lớp nguyên tử của các nguyên tử cacbon với liên kết sp^2 tạo thành màng tinh thể hình tổ ong. Sự phát hiện vật liệu đơn lớp nguyên tử này đã mở ra cho khoa học nhiều hướng nghiên cứu mới và được nghiên cứu mạnh mẽ, ứng dụng cho nhiều lĩnh vực quan trọng như xúc tác quang [2], thiết bị lưu trữ năng lượng, và lĩnh vực môi trường do những tính chất cơ, điện, nhiệt tuyệt vời [3].

Graphene oxide (GO) được tạo ra từ graphite sử dụng các nhân tác oxy hóa mạnh, một số phương pháp chế tạo GO như: Brodie ($KClO_3$ trong HNO_3), Staudenmaier ($KClO_3$, $NaClO_3$ trong H_2SO_4 và HNO_3) và Hummers ($KMnO_4$ và $NaNO_3$ trong H_2SO_4). GO có cấu trúc mạng cacbon tương tự như graphene nhưng có gắn thêm các nhóm chức chứa oxy ưa nước như hydroxyl (– OH), epoxy (–O–), carbonyl (–C=O), carboxyl (– COOH) [4],… sự hiện diện của các nhóm chức này làm cho các tấm GO dễ hòa tan trong nhiều hệ thống dung môi, giúp tăng khả năng phản ứng, tăng tính ưa nước [5]. GO sở hữu những ưu điểm nổi bật như: diện tích bề mặt riêng lớn, tính ái nước, có tính tương thích sinh học cao, chi phí thấp, dễ chế tạo nên GO là vật liệu rất được quan tâm trong ứng dụng xử lý nước thải [6].

Sự phát triển của vật liệu graphene với cấu trúc 3D đã thu hút nhiều sự quan tâm đáng kể như là một phương thức để tiếp tục mở rộng tầm quan trọng của graphene cả trong khoa học nền tảng và các ứng dụng thực tế. Do những đặc tính thu hút của chúng như trọng lượng nhẹ, độ xốp cao, diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện cao và tính chất cơ học ổn định [7]. Quy trình chế tạo GH (3D) bằng quá trình tự lắp ráp của GO trong dung dịch được thực hiện bằng nhiều chất khử khác nhau như: $NaHSO_3$, Na_2S, Vitamin C (LAA)… [8]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chọn chất khử Vitamin C (LAA) vì tính an toàn và thân thiện với môi trường. Cấu trúc tinh thể được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (D8 Advance5005 với bước sóng λ = 0.154064 nm), các tính chất hấp phụ và quang xúc tác được ghi lại bởi quang phổ UV1800 với phép đo sự suy giảm màu của methylene blue.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và dụng cụ

Natri nitrat ($NaNO_3$, Merck), graphite (Valence,

Nam Úc), kali pemanganet ($KMnO_4$), axit clohydric (HCl, Trung Quốc, 37%) dung dịch hydro peroxide H_2O_2, aceton (C_3H_6O), ethanol (C_2H_6O), acid sulfuric (H_2SO_4 98 % (Trung Quốc), methylene blue (Trung Quốc), vitamin C($C_6H_8O_6$), nước khử ion (DI).

Tổng hợp graphene oxit

Graphene oxide được tổng hợp bằng phương pháp Hummer's cải tiến. Đầu tiên, 30 ml H_2SO_4 (12.1 M) cho vào cốc, sau đó đặt cốc vào bình đá, giữ cho nhiệt độ trong khoảng 5-10^{o}C. Tiếp theo, hỗn hợp 0.5 g graphite và 0.5 g $NaNO_3$ được cho vào cốc chứa dung dịch H_2SO_4, khuấy từ 15 phút. Tiếp theo cho 4g $KMnO_4$ vào cốc chứa dung dịch trên và khuấy từ 60 phút cho đến khi dung dịch chuyển sang màu xanh tím. Sau đó, chuyển cốc chứa dung dịch trong bình đá sang bình nước ấm với nhiệt độ 40^{o}C và khuấy từ 90 phút. Dung dịch chuyển sang màu nâu, thêm 50 ml nước cất và khuấy từ 10 phút. Tiếp tục, cho vào 12ml H_2O_2 khuấy từ cho đến khi xuất hiện sol vàng nâu. Dùng ethanol để lọc rửa cho đến khi sản phẩm có pH trong khoảng từ 6 - 7 rồi hòa tan vào nước cất và đi đánh siêu âm 30 phút ta được sản phẩm graphene oxide.

Tổng hợp graphene hydrogel

Cho 10 ml 0,02 g GO vào cốc chứa 80ml dung dịch Vitamin C (LAA) đang khuấy . Hỗn hợp được khuấy 10 phút để tạo thành hỗn hợp đồng nhất. Sau đó, gia nhiệt hỗn hợp ở 100 ^{0}C trong 4h, khối GH được tạo thành. Với quy trình chế tạo GH thay đổi hàm lượng chất khử và GO với các tỉ lệ GO:LAA là 1:1, 1:2, 1:4, 1:8, 1:16 để khảo sát khả năng hình thành khối GH.

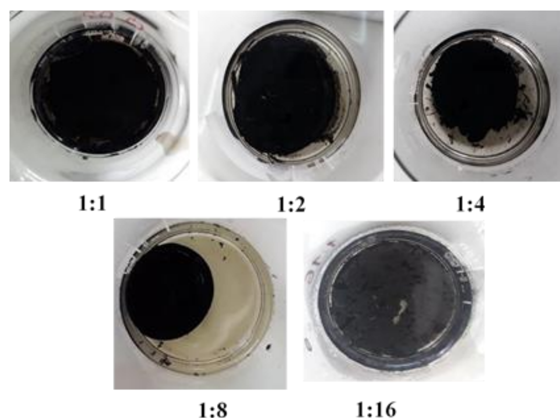
Xác định thời gian đạt trạng thái cân bằng hấp phụ: Cho 0,02 g vật liệu vào 100ml dung dịch MB 25 ppm. Sau mỗi ngày lấy 5ml dung dịch xác định nồng độ MB.

Nghiên cứu ảnh hưởng pH= (3,7,11) và ảnh hưởng nồng đồ ban đầu của MB (25 ppm, 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

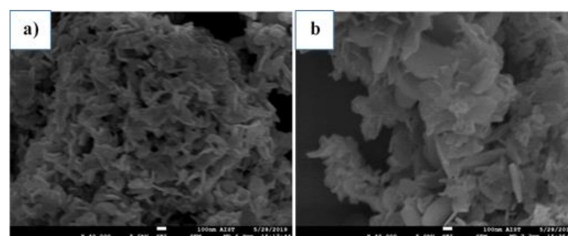
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của khối lượng chất khử trong quá trình điều chế GH

Với tỉ lệ GO:LAA nhỏ hơn 1:8 và lớn hơn 1:8 khối GH không được tạo thành. Với hàm lượng chất khử thấp, không đủ điều kiện tạo thành khối GH. Với hàm lượng chất khử dư xen vào mạng lưới cấu trúc GH làm cho các liên kết trong cấu trúc bị phá vỡ. Sau quá trình khảo sát chúng tôi tìm tỉ lệ GO:LAA là 1:8 phù hợp để chế tạo GH.



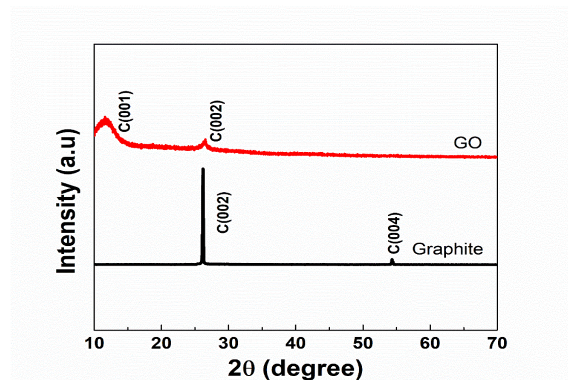
Hình 1: Ảnh GH với các tỉ lệ GO:LAA tương ứng

Ảnh SEM



Hình 2: Ảnh SEM của a)GO, b)GH

Ảnh SEM của GH có màu sáng hơn ảnh SEM của GO cho thấy khả năng dẫn điện của GH tốt hơn GO và các nhóm chức hydroxyl, cacbonyl đã một phần bị khử. Các màng và lỗ xốp dày đặc cho thấy vật liệu có tính xốp rất tốt. Các màng có đường kính vài trăm nm, xếp chồng và xen nhau. Ảnh SEM đã thể hiện được vật liệu có độ xốp tốt sẽ thể hiện được nhiều ưu thế cho các ứng dụng tương lai.

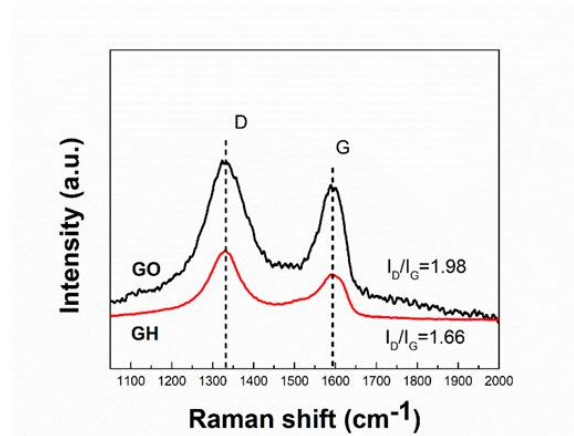


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của graphite và GO.

Giản đồ XRD của GO có sự xuất hiện của đỉnh C(001) và C(002) lần lượt ở 10.7^o và 26.11^o, đặc trưng cho GO [9]. Từ giản đồ XRD, tính được khoảng cách giữa các màng GO (d = 3.8 Å) lớn

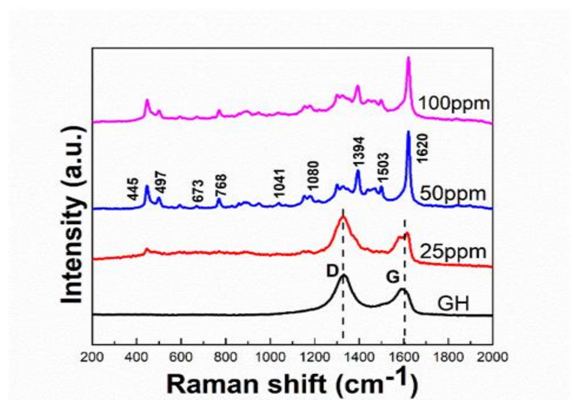
hơn graphite (d = 1.75 Å) cho thấy trong quá trình chế tạo GO các nhóm chức chứa oxy xen vào các lớp graphite làm giãn nở tạo thành GO.

Phổ Raman



Hình 4: Phổ Raman của GO và GH

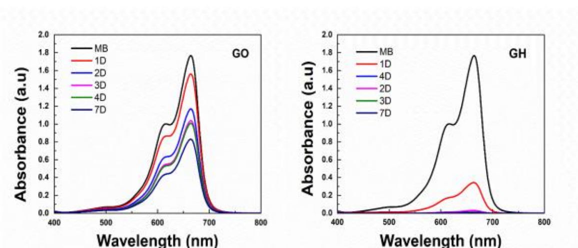
Phổ Raman của GO có hai đỉnh dao động đặc trưng là đỉnh D (1332 cm^{-1}) và đỉnh G (1595 cm^{-1}). Trong đó, đỉnh D là dao động lệch mạng hoặc lai hóa sp^3 trong cấu trúc lục giác của graphite liên quan đến khuyết tật và rối loạn cấu trúc [10], đỉnh G là dao động trạng thái lai hóa sp^2 của các nguyên tử cacbon [11]. Tỉ lệ cường độ giữa đỉnh D và đỉnh G (I_D/I_G) trong phổ Raman đặc trưng cho mức độ khuyết tật trong cấu trúc vật liệu [12]. Tỉ lệ I_D/I_G của GH thấp hơn so với GO cho thấy GH với mức đồ khuyết tật giảm.



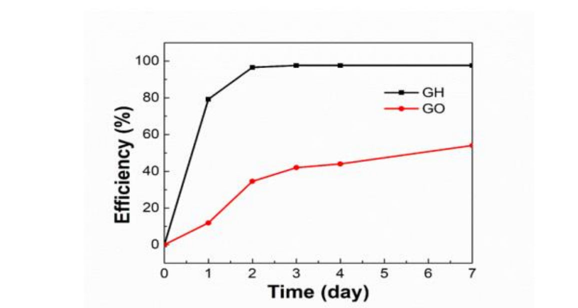
Hình 5: Phổ Raman của GH và GH sau hấp phụ MB với các nồng độ 25ppm,50ppm,100ppm.

Với mẫu nồng độ 25ppm vẫn còn tồn tại hai đỉnh D và G đặc trưng của GH, tuy nhiên vẫn có xuất hiện đỉnh đặc trưng của MB ở 445 cm^{-1}. Với các mẫu 50ppm và 100ppm, phổ Raman thể hiện rất rõ các đỉnh đặc trưng của MB với các vị trí đỉnh tại 445, 497, 673,768, 1041,1394, 1503 cm^{-1} và đỉnh với cường độ mạnh nhất của MB tại 1620 cm^{-1}[13]. Với hai mẫu 50 ppm và 100 ppm thì chỉ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của MB và không còn tồn tại các đỉnh đặc trưng của GH, do quá trình hấp phụ màng cacbon bị phủ bởi MB nên không còn dao động Raman

Thời gian đạt trạng thái cân bằng



Hình 6: Giản đồ thể hiện sự hấp phụ MB của GO và GH

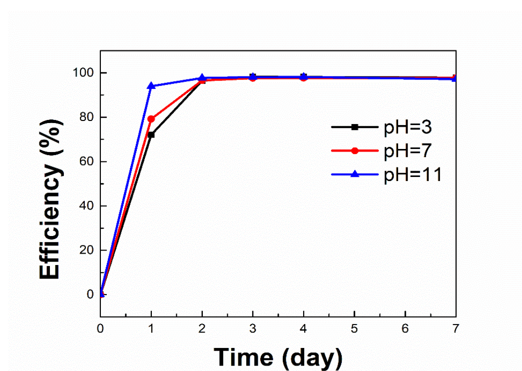


Hình 7: Hiệu suất hấp phụ MB của GO và GH

Sau ngày đầu tiên hấp phụ hiệu suất của mẫu GH đạt được là 79.2% vượt trội hơn hẳn so với mẫu GO chỉ 12%. Sau ngày thứ hai thì hiệu suất mẫu GH đạt được là 96.6% và đã bão hòa so với hiệu suất sau bảy ngày là 97.7%. Trong thời gian khảo sát, mẫu GO với hiệu suất tăng nhẹ từ ngày thứ hai là 35% và kết thúc quá trình khảo sát thì hiệu suất mẫu GO là 54%. Thí nghiệm cho thấy GH có khả năng hấp phụ vượt trội hơn so với GO và thời gian cân bằng hấp phụ MB của GH là 2 ngày.

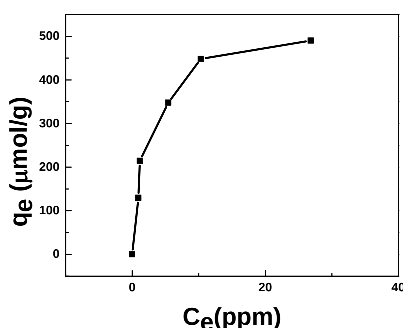
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ.

Nhìn chung mật độ quang của MB đều giảm đáng kể sau ngày đầu tiên hấp phụ, tuy nhiên mẫu pH=11 thì mật độ quang MB có suy giảm nhiều hơn Sau một ngày hấp phụ hiệu suất hấp phụ MB của các mẫu với pH=3; pH=7 ; pH=11 lần lượt là 79%; 83% và 94%. Trong môi trường pH cao, làm giảm bớt sự canh tranh của ion H^+ với cation của MB, các nhóm $–COO^-$ và $–O^-$ trên bề mặt vật liệu tích điện âm giúp tăng cường lực hút tĩnh điện giữa GH và cation MB.

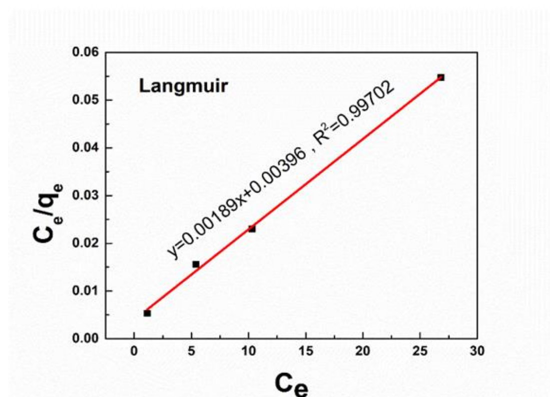


Hình 8: Hiệu suất hấp phụ MB của GH với pH=3; pH=7; pH=11

Hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir



Hình 9: Đường hấp phụ cân bằng của GH



Hình 10: Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir.

Đường hấp phụ của vật liệu GH được trình bày ở Hình 9. Qua đó cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại là q_{max}=529,1 µmol/g và mô hình hấp phụ đẳng nhiệt tuân theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, GO được tổng hợp thành công bằng phương pháp Hummer's cải tiến. GH được chế tạo với tỉ lệ GO:LAA là 1:8. GH với khả năng hấp phụ vượt trội. Giản đồ XRD cho thấy các đỉnh đặc trưng của vật liệu GO. Bề mặt vật liệu với các màng xốp thể hiện qua ảnh SEM Ngoài ra, mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu với MB là 529,1 µmol/g.

Tài liệu tham khảo

[1] A. K. Geim, *Science* **324**(5934) 1530-1534 (2009).

[2] Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **133**(19) 7296-9 (2011)

[3] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, I. Hwang, and K. S. Kim, *ACS Nano* **4**(7) 3979–3986 (2010).

[4] S. Stankovich *et al.*, *Carbon* **45** 1558–1565 (2007).

[5] S. D. Perera *et al.*, *ACS Catal.* **2**(6) 949–956 (2012).

[6] M. Faraldos and A. Bahamonde, *Catal. Today* **285** 13–28 (2017).

[7] H. Cong, J. Chen, and S. Yu, *Chem. Soc. Rev.*, **21** 15–18 (2014).

[8] S. Kai-xuan, X. U. Yu-xi, L. I. Chun, and S. H. I. Gao-quan, *New Carbon Mater.* **26**(1) 1–6 (2011).

[9] I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, and H. Lee, *Nat. Commun.* 1(6) 1–6 (2010).

[10] P. Song, X. Zhang, M. Sun, X. Cui, and Y. Lin, *Nanoscale* **4**(5) 1800–1804 (2012).

[11] L. C. Sim, K. H. Leong, S. Ibrahim and P. Saravanan, *J. Mater. Chem. A* **2**(15) 5315–5322 (2014).

[12] W. Wan, F. Zhang, S. Yu, R. Zhang, and Y. Zhou, *New J. Chem.*, **40**(4) 3040–3046 (2016).

[13] G. Xiao and S. Man, Chem. Phys. Lett. **447** 305–309 (2007).

ĐIỀU CHẾ TỔ HỢP ỐNG NANO TiO_2 VÀ HẠT NANO Ag NHẰM CẢI THIỆN KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC PHÂN HỦY METHYLENE BLUE

Nguyễn Xuân Sáng[1]*, Phạm Đông Nhàn[2], Nguyễn Như Hùng[2], Võ Quang Mai[2]

[1]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh.
[2]Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh.

*Email: sang_nguyen_xuan@yahoo.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công tiếp xúc dị thể giữa hạt nano bạc (~ 3 nm) và ống nano TiO_2 (TNT, đường kính ~ 8 nm) có độ đồng đều cao bằng phương pháp khử hai bước. Hình thái bề mặt và cấu trúc tinh thể của vật liệu đã được phân tích bằng hiển vi điện tử truyền qua (TEM), nhiễu xạ tia X và dao động Raman. Kết quả TEM cho thấy vật liệu có kích thước đồng đều, cấu trúc ống TiO_2 có dạng monoclinic của $H_2Ti_3O_7$. Nhờ tiếp xúc dị thể với nano Ag, hiện tượng tăng cường tán xạ Raman bề mặt (SERS) đã xảy ra. Tính chất quang của vật liệu được phân tích bằng phản xạ rắn (UV-vis DRS) cho thấy hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt (SPR) của vật liệu TNT/Ag compozit. Nhờ những hiện tượng này, quá trình quang xúc tác xử lý chất màu hữu cơ (Methylene xanh) xảy ra nhanh hơn thời gian đạt tới bão hòa ~ 5 phút, nhanh hơn nhiều lần so với TNT ~ 90 phút.

Từ khóa: SERS, titanate dạng ống, TNT, Ag/TNT, quang xúc tác

GIỚI THIỆU

Titan oxit (TiO_2) cấu trúc nano có tính ổn định vật lý và hóa học cao có nhiều ứng dụng, là chất xúc tác quang hóa phổ biến nhất nhờ có hiệu quả cao, giá thành thấp, trơ hóa học, bền quang hóa, đặc biệt là các giải pháp về môi trường. Có nhiều phương pháp khác nhau để chế tạo ống nano TiO_2, trong đó có ba phương pháp thường được sử dụng: Phương pháp điện hóa trên điện cực anot, phương pháp sol-gel và phương pháp thủy nhiệt [1-2]. Tuy nhiên phương pháp thủy nhiệt được quan tâm bởi quy trình thực hiện đơn giản, chi phí thấp, an toàn, cấu trúc ống nano thu được có độ đồng đều cao [3-4]. Hiện nay, công nghệ nano - công nghệ nghiên cứu và chức năng hóa vật liệu có kích thước nano mét - đang được các nhà khoa học và kỹ sư nghiên cứu ứng dụng sâu rộng trong đời sống do những đặc tính ưu việt của do giảm kích thước có được, ví dụ diện tích bề mặt lớn, hiệu ứng lượng tử và các hiệu ứng quang điện tử khác biệt với vật liệu khối. Việc tăng tỷ số diện tích so với thể tích sẽ tăng độ nhạy của vật liệu đối với tác nhân vật lý, hóa học và sinh học. Nhờ công nghệ nano, việc sử dụng các chất xúc tác nano, hạt nano kim loại và bộ lọc nano đã cải thiện được đáng kể hiệu suất cũng nhờ giảm giá thành và thân thiện với môi trường trong quy trình xử lý môi trường [5]. Nhờ kích thước hạt có thể điều khiển từ 1nm đến 100nm với sự đồng nhất về hình thái, những tính chất ưu việt của vật liệu nano cũng đang được khám phá và ứng dụng trong các lĩnh vực điện, quang học, cảm biến, xúc tác, sinh học. Trong lĩnh vực quang xúc tác, vật liệu nano ống nano TiO_2 (TNT) và nano bạc có ưu thế vượt trội. Do có độ rộng vùng cấm khá lớn (từ 3.26 đến 3.87 eV, tùy theo dạng cấu trúc ống TNT) nên sự hấp thụ photon để tạo cặp điện tử - lỗ trống xảy ra trong vùng ánh sáng tử ngoại [6-9]. Vì vậy, vật liệu nano TiO_2 thể hiện rõ đặc tính quang xúc tác mạnh trong vùng ánh sáng tử ngoại và có những hạn chế về quang xúc tác trong điều kiện ánh sáng khả kiến. Nhằm khắc phục hạn chế này, nhiều nhóm nghiên cứu đã tìm cách pha tạp nano TiO_2 với các vật liệu khác, nhằm cải thiện hoạt tính quang xúc tác [10-12], trong đó bạc là một ứng viên có triển vọng. Mạng ống nano TiO_2 trên nền pha tạp kim loại Ag nhằm mục đích để cải thiện thêm khả năng quang xúc tác là cần thiết.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo thành công hạt nano Ag gắn lên ống TNT bằng phương pháp khử hóa học hai bước. Bên cạnh đó khả năng hấp phụ và xúc tác quang loại bỏ dung dịch xanh methylene của tổ hợp vật liệu này cũng được đánh giá.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất sử dụng để tổng hợp TNT-Ag bao gồm: Bột TiO_2 thương mại (Trung Quốc), Ống chuẩn $AgNO_3$ 0.1 N của Đức (Merck), độ tinh khiết 99.99%, Natriborohydrid ($NaBH_4$ của Đức (Merck), độ tinh khiết 99.99%), Sodium

hydroxide (NaOH – Merck độ tinh khiết 99,9%), Chlohydric acid (HCl, Trung Quốc, nồng độ 37%), Etanol và nước cất hai lần.

Quy trình chế tạo ống TNT bằng phương pháp thủy nhiệt

Quá trình tổng hợp vật liệu TNT được chia làm hai bước: tạo mẫu và xử lý mẫu. Tạo mẫu: Lấy 34g NaOH cho vào 78ml nước cất (nước cất 2 lần), sau đó khuấy bằng máy khuấy từ trong vòng 15 phút cho NaOH tan đều trong dung dịch. Tiếp đến, ta thêm vào 0.84g TiO_2 và tiếp tục khuấy trong vòng 10 phút. Cho đến khi nào dung dịch được đồng đều, ta cho vào bình Autoclave và thủy nhiệt trong 24 giờ ở nhiệt độ 150^{O}C.

Xử lý mẫu: Sau 24 giờ, ta được dung dịch huyền phù, chuẩn độ đến khi pH=4 đậm đặc và ngâm trong vòng 30 phút. Sau đó, ta tiến hành lọc rửa bằng nước cất đến khi pH= 6-7, rồi đem đi sấy cho đến khô trong tủ sấy ở nhiệt độ 100^{O}C.

Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp TNT-Ag bằng phương pháp khử hóa học hai bước.

Dùng 0,5 g TNT cho vào 30 ml nước cất và khuấy nhẹ 30 phút, sau đó thêm dung dịch $AgNO_3$ 0.1N rồi tiếp tục khuấy 20 phút, lọc rửa mẫu và sấy khô. Tiếp đến thêm dung dịch $NaBH_4$, Khuấy nhẹ 30 phút, sấy ở 90^{o}C, ta thu được tổ hợp vật liệu TNT-Ag.

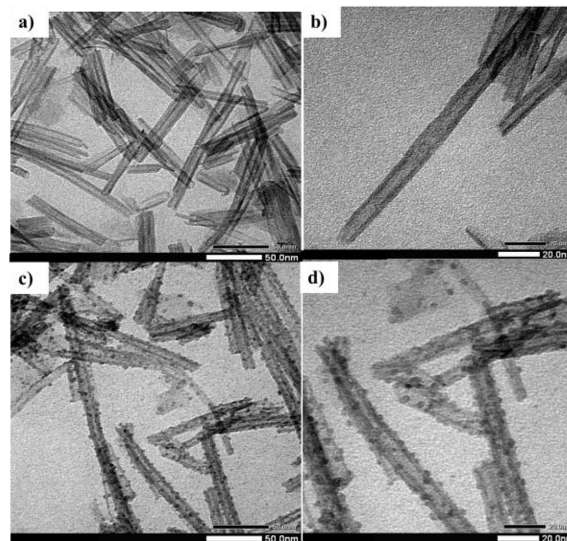
Các đặc trưng vật liệu

Đặc điểm hình thái và cấu trúc vật liệu được xác định bằng ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và dao động Raman. Khả năng hấp phụ và xúc tác quang của vật liệu được xác định bằng phổ hấp thụ của dung dịch methylene blue từ 200 đến 900 nm bằng máy quang phổ kế UV Vis Shimazu.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

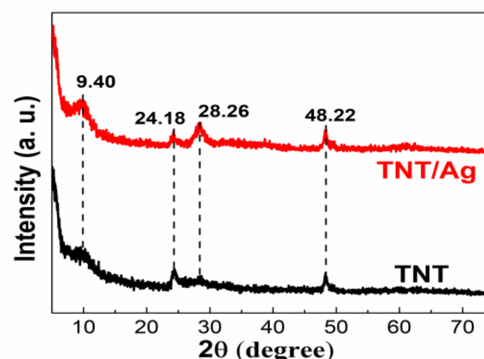
Đặc điểm cấu trúc ống nano TiO_2 và tổ hợp ống TNT-Ag

Hình 1 là ảnh (a, b) TEM của các mẫu TNT chế tạo ở nhiệt độ 150^{o}C với thời gian thủy nhiệt là 24h. Kết quả cho thấy ở 150^{o}C đã hình thành ống TNT có chiều dài (20 đến 50 nm) và đường kính tương đối đồng đều khoảng 8 nm. Ban đầu ống TNT có màu trắng tinh sau khi tổ hợp với Ag, mẫu thu được ngã sang màu tím nhạt và màu tím tăng dần khi tăng nồng độ của Ag. Điều này thể hiện sự tồn tại Ag trong sản phẩm. Ống TNT có các hạt màu đen bám lên và có kích thước hạt đồng đều và đường kính của chúng khoảng 3 nm ảnh (c, d).



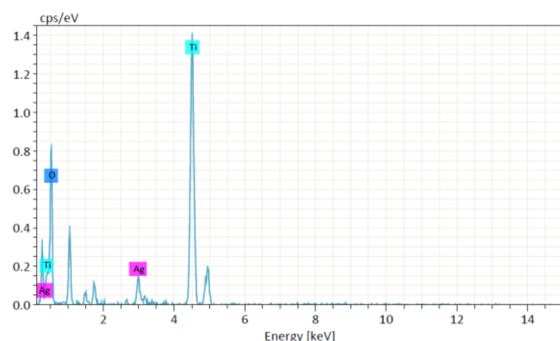
Hình 1: Ảnh TEM của các mẫu TNT (a,b) và TNT-Ag (c,d) được chế tạo thành công

Mẫu TNT thủy nhiệt ở 150^{o}C trong 24 h được phân tích cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X. Hình 2 là giản đồ XRD của TNT được chế tạo ở 150^{o}C và TNT-Ag. Kết quả cho thấy các đỉnh đặc trưng $2\theta = 9{,}40^{o}$ (001); 24,18^{o} (110); 28,26^{o} (211); 48,22^{o} (020) của cấu trúc monoclinic $H_2Ti_3O_7$ [13-15]. Như vậy, khi tiến hành thủy nhiệt bột TiO_2 ở nhiệt độ 150^{o}C trong thời gian 24 h, cấu trúc ống TiO_2 được hình thành.



Hình 2: Giản đồ XRD của TNT, TNT-Ag

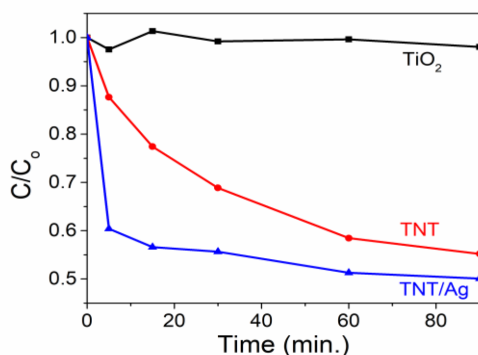
Hơn nữa, ở hình 3 là phổ EDX xác định sự tồn tại của Ag và các nguyên tố khác trong mẫu TNT-Ag. Kết quả cho thấy có sự tồn tại của các nguyên tố Ag, Ti, O. Điều này cho thấy Ag đã được gắn vào ống TNT (thành phần Bạc chiếm 4,5%).



Hình 3: Phổ EDX của TNT-Ag

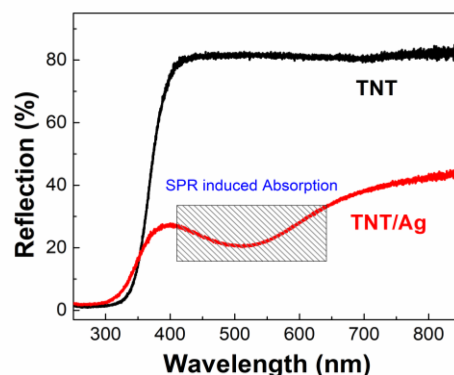
Quy trình xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời của bột TiO_2, TNT, TNT-Ag

Cân chính xác 0,0093 g bột methylene xanh (MB) vào 1000 ml nước cất để tạo dung dịch với nồng độ $25x10^{-6}$ (mol/L). Lấy 250 ml dung dịch MB cho vào cốc, khuấy trên máy khuấy từ trong buồng tối. Cho 0.01 g vật liệu (bột TiO_2 thương mại, TNT, TNT/Ag) vào các dung dịch MB đang khuấy, hấp phụ bão hòa sau 60 phút được đưa ra chiếu sáng bằng ánh sáng tự nhiên. Sau đó, khảo sát khả năng xúc tác quang ở các khoảng thời gian như sau: 5, 15, 30, 60, 90 phút. Ở mỗi mốc thời gian lấy 5ml dung dịch bằng pipet cho vào cuvet đem ly tâm trong điều kiện tốc độ quay là 4000 vòng/phút, với thời gian 10 phút. Sau đó đo độ hấp phụ của mẫu ở khoảng bước sóng 400-800nm bằng máy đo quang UV-vis 180 Shimazu. Ở hình 4 kết quả cho thấy, quá trình khảo sát khả năng xúc tác quang xảy ra nhanh chóng gần 50% khi có mặt của Ag (khoảng 5 phút) đã phân hủy màu của MB, sau 90 phút quá trình đạt bão hòa. Như vậy, mẫu TNT-Ag có khả năng xúc tác quang MB vượt trội về mặt thời gian và hiệu suất.

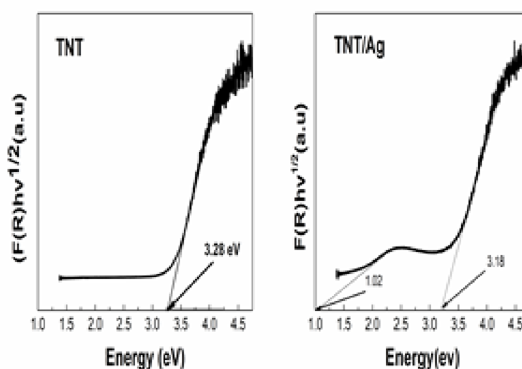


Hình 4: Khả năng hấp phụ TiO_2, TNT, TNT-Ag

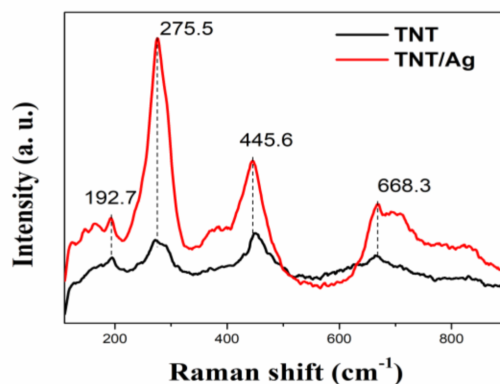
Để minh chứng cho khả năng quang xúc tác của vật liệu TNT và TNT-Ag, ở hình 6 cho thấy, năng lượng vùng cấm Eg của TNT khi pha tạp nano Ag giảm xuống đáng kể (từ 3,28eV xuống 3,18eV) nghĩa là bờ hấp thụ dịch chuyển về vùng bước sóng dài. Điều này cho thấy hiệu ứng quang xúc tác của TNT sẽ được cải thiện đáng kể trong vùng ánh sáng khả kiến khi có mặt của nano Ag trong cấu trúc của vật liệu.



Hình 5: Phổ phản xạ rắn TNT và TNT-Ag



Hình 6: Giản đồ Tauc plot và năng lượng vùng cấm



Hình 7: Phổ Raman của TNT và TNT-Ag

KẾT LUẬN

Ở hình 7, Phổ Raman của TNT và TNT-Ag cho thấy khả năng tán xạ tăng cường bề mặt khi có

mặt của Ag nhờ tiếp xúc dị thể giữa hạt nano Ag và ống TNT. Đồng thời, vật liệu này thể hiện rõ tính chất quang của vật liệu được phân tích bằng phản xạ rắn (UV-vis DRS) cho thấy hiện tượng cộng hưởng Plasmon bề mặt (SPR) của vật liệu TNT/Ag trong khoảng bước sóng 400-600 nm.

Chúng tôi đã chế tạo thành công TiO_2 ống nano có dạng monoclinic của $H_2Ti_3O_7$ và TNT/Ag bằng phương pháp khử hóa học 2 bước.

Nhờ các hiện tượng plasmon bề mặt khi có mặt của Ag mà khả năng quang xúc tác được cải thiện đáng kể. Kết quả là quá trình quang xúc tác xử lý chất màu hữu cơ (Metylene xanh) xảy ra nhanh hơn, cụ thể thời gian đạt tới bão hòa ~5 phút (hiệu suất 60%), nhanh hơn nhiều lần so với TNT ~90 phút.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ tài chính từ đề tài cơ sở Trường Đại học Sài Gòn mã số CS2019-02.

Tài liệu tham khảo

[1] C. Dette *et al.*, *Nano Lett.*, 14, 11, 6533–6538 (2014).

[2] A. Ibhadon and P. Fitzpatrick, *Catalysts*, vol. 3, 1, 189–218 (2013).

[3] C. L. Wong, Y. N. Tan, and A. R. Mohamed, *J. Env. Management*, 92, 7,1669–1680 (2011).

[4] C. Li, J. Yuan, B. Han, L. Jiang, and W. Shangguan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 35, 13, 7073–7079 (2010).

[5] A. V. Korzhak *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 198, 2–3, 126–134, (2008).

[6] S. Muniyappan, T. Solaiyammal, K. Sudhakar, A. Karthigeyan, and P. Murugakoothan, *Mod. Electron. Mater.*, 3, 4, 174–178 (2017).

[7] C. Ratanatawanate, A. Bui, K. Vu, and K. J. Balkus, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 14, 6175–6180 (2011).

[8] D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B*, 109, 18, 8565–8569 (2005).

[9] S. Tanemura, L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, A. Terai, and N. Nabatova-Gabain, in *Applied Surface Science*, 2003, vol. 212–213, no. SPEC., pp. 654–660.

[10] S. X. Nguyen, T. Thanh Tung, P. T. Lan Huong, N. H. Tho, and D. Losic, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 51, 26, aac7ce (2018).

[11] N. X. Sang, P. T. L. Huong, T. T. M. Thy, P. T. Dat, V. C. Minh, and N. H. Tho, *Superlattices Microstruct.*, vol. 121, 9–15 (2018).

[12] T. T. Nguyen, T. T. Tung, D. Losic, L. T. Lan Anh, L. H. Phuc, and X. S. Nguyen, *Curr. Appl. Phys.*, 19, 10, 1082–1087 (2019).

[13] T. Kubo and A. Nakahira, *J. Phys. Chem. C*, 112, 5, 1658–1662 (2008).

[14] Q. Chen, G. H. Du, and S. Zhang, *Acta Crystallographica Section B Structural Science*, 58, 4, 587–593 (2002).

[15] V. Online *et al.*, *Society*, 4, 3898–3901 (2003).

SỰ PHÁT QUANG CỦA DÂY NANO Si CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĂN MÒN HÓA HỌC CÓ SỰ TRỢ GIÚP CỦA KIM LOẠI Ag - MACE

Ngô Ngọc Hà[1,]*, Nguyễn Thị Ngọc Lâm[1], Lê Thành Công[1,3], Nguyễn Trường Giang[2], Nguyễn Đức Dũng[3]

[1]Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu ITIMS, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt;
[2]Khoa cơ bản, Trường Đại học Giao thông Vận tải, số 3 Cầu Giấy, Hà Nội;
[3]Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ AIST, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt;

*Email: ha.ngongoc@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về sự phát quang của các dây nano Si chế tạo bằng phương pháp ăn mòn có sự trợ giúp của kim loại - MACE. Các dây nano Si được chế tạo từ hai loại phiến Si loại p và n với độ dẫn khác nhau, tương ứng với nồng độ tạp khác nhau. Các SiNWs có đường kính 100 ÷ 200 nm, chiều dài khoảng 10-20 µm tùy thuộc vào thời gian ăn mòn. Tính chất huỳnh quang của SiNWs cũng đã được khảo sát. Các mẫu SiNWs đều phát PL ở điều kiện nhiệt độ phòng khi được kích thích liên tục bằng nguồn laser liên tục với bước sóng 325 nm. Trong đó SiNWs loại p^+ phát PL mạnh nhất với cường độ gấp hàng trăm lần so với SiNWs loại n và gấp hàng chục lần so với SiNWs loại p^-. Nguồn gốc của sự phát PL này do có sự hình thành của các SiNCs có kích thước nhỏ hơn bán kính Bohr exciton trên bề mặt SiNWs trong quá trình ăn mòn.

Từ khóa*:* MACE, Si NWs, huỳnh quang, giam cầm lượng tử, sai hỏng

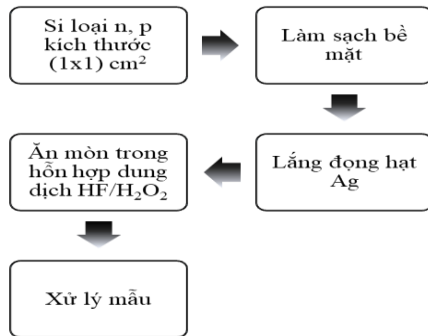
GIỚI THIỆU

Các dây nano silic (SiNWs) là loại vật liệu thân thiện với môi trường bởi nó được tạo ra từ loại chất bán dẫn phổ biến nhất trên Trái Đất – silicon (Si). Khả năng ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kĩ thuật thu hút sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu cả trong nước cũng như quốc tế. Khả năng ứng dụng của loại vật liệu này có thể kể đến việc phát triển, chế tạo linh kiện nano điện tử [1, 2], chế tạo pin mặt trời [3] và các cảm biến sinh/hóa/quang học [4]. Mặc dù được chế tạo từ vật liệu bán dẫn có vùng cấm xiên điển hình - Si, SiNWs lại cho thấy khả năng phát quang mạnh trong vùng nhìn thấy và cận hồng ngoại. Vùng phát quang hồng ngoại thông thường được biết đến như là hệ quả của hiệu ứng giam cầm lượng tử trong đó các đặc trưng quang học của loại vật liệu này gần giống như một bán dẫn vùng cấm thẳng. Trong khi đó vùng phát xạ nhìn thấy đến từ các sai hỏng bề mặt của vật liệu cấu trúc nano. Nhiều công bố về việc chế tạo và ứng dụng thành công SiNWs đã được biết đến trên các tạp chí khoa học công nghệ uy tín như nhóm nghiên cứu của tác giả Y. Peng [5]. Đối với SiNWs chế tạo bằng phương pháp MACE, đã có nhiều nhóm nghiên cứu chế tạo thành công như nhóm nghiên cứu của Yangyang Qi và các đồng nghiệp [6]. Bằng cách thay đổi nồng độ hỗn hợp dung dịch ăn mòn gồm HF và H_2O_2 và nhiệt độ trong quá trình ăn mòn, các SiNWs có kích thước khoảng 200 nm với chiều dài lên đến 40 µm đã được chế tạo. Nhóm nghiên cứu của Yun Chen và các đồng nghiệp [7] đã chế tạo thành công các SiNWs có dạng zigzag với chiều dài khoảng 1µm bằng cách thay đổi cách dung dịch ăn mòn khác nhau để thay đổi hướng ăn mòn tạo SiNWs.

Tại Việt Nam, nhóm nghiên cứu của GS. Đào Trần Cao tại Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã có những thành tựu đáng kể trong việc chế tạo vật liệu. Tại đây, SiNWs được chế tạo có sự ổn định và trật tự tương cao. Với việc đưa thêm các hạt vàng vào dây nano Si, nhóm đã tạo ra được loại vật liệu với sự tán xạ Raman tăng cường bề mặt tốt, hứa hẹn có thể phát triển được các loại cảm biến sinh học với độ nhạy cao [8]. Bản thân nhóm nghiên cứu cũng đã có những công bố về việc chế tạo và khảo sát một số tính chất ban đầu của vật liệu [9-11]. Trong bài báo này một số khía cạnh quang học của vật liệu SiNWs sẽ được trình bày và thảo luận.

THỰC NGHIỆM

Kim loại Ag được lắng đọng trên bề mặt đế Si nhờ sử dụng phương pháp lắng đọng hóa học với dung dịch lắng đọng là hỗn hợp dung dịch gồm HF và $AgNO_3$. Dung dịch được sử dụng để ăn mòn đế Si có bao phủ các hạt Ag trên bề mặt là hỗn hợp dung dịch bao gồm HF và H_2O_2. Theo quy trình dưới đây [12]:



Hình 1. Quy trình chế tạo SiNWs bằng phương pháp MACE

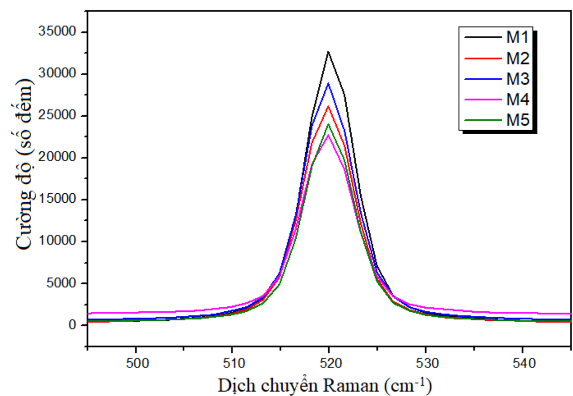
Bảng 1: Tham số các mẫu chế tạo và tỉ lệ nồng độ hỗn hợp dung dịch đã sử dụng

TT	Mẫu	Loại Si	Điện trở suất (Ωcm)	Dung dịch lắng đọng hạt Ag		Dung dịch ăn mòn	
				HF (M)	$AgNO_3$ (mM)	HF (M)	H_2O_2 (M)
1	M0	n	1÷10	4.6	10	4.8	0.4
2	M1	n	1÷10	4.6	15	4.8	0.4
3	M2	n	1÷10	4.6	20	4.8	0.4
4	M3	n	1÷10	4.6	25	4.8	0.4
5	M4	n	1÷10	4.6	30	4.8	0.4
6	M5	n	1÷10	4.6	35	4.8	0.4
7	M6	p	5÷10	4.6	25	4.8	0.4
8	M7	p	5÷10	4.6	30	4.8	0.4
9	M8	p	0.004÷ 0.01	4.6	25	4.8	0.4
10	M9	p	0.004÷ 0.01	4.6	30	4.8	0.4

Các mẫu SiNWs sau khi chế tạo được rửa sạch lại bằng nước cất và để khô trong môi trường không khí. Sau đó đem đi đo đạc, khảo sát hình thái cấu trúc bề mặt cũng như tính chất của vật liệu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét, phát xạ quang huỳnh quang, phương pháp phân tích phổ Raman, phương pháp phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier, phương pháp hiển vi truyền qua phân giải cao. Tham số của các mẫu chế tạo và tỉ lệ nồng độ hỗn hợp các dung dịch đã được sử dụng để lắng đọng hạt Ag và hỗn hợp dung dịch ăn mòn tạo SiNWs được liệt kê cụ thể như trong bảng 1.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày kết quả phân tích phổ Raman của các mẫu M1, M2, M3, M4, M5 được ăn mòn sau thời gian 90 phút. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu SiNWs đều có đỉnh phổ tán xạ tại vùng 520 cm^{-1}, đặc trưng dao động Si-Si trong tinh thể Si khối. Từ đó có thể kết luận, sau quá trình ăn mòn các SiNWs tạo thành vẫn giữ nguyên cấu trúc tinh thể ban đầu của vật liệu.

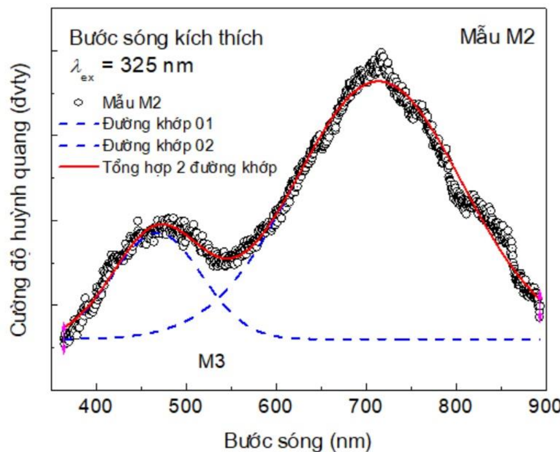


Hình 2: Phổ Raman của các mẫu SiNWs được ăn mòn 90 phút sau khi lắng đọng hạt Ag từ dung dịch có nồng độ $AgNO_3$ thay đổi.

Hình 3 trình bày các phổ phát xạ huỳnh quang của các mẫu M2 (tương tự với các mẫu M1, M3, M4, M5) sau khi ăn mòn 90 phút được ăn mòn từ phiến Si loại n tạo thành SiNWs có kích thước khác nhau. Mẫu được kích thích liên tục bằng nguồn laser dưới bước sóng kích thích cố định tại 325 nm (~3.8eV) ở nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy tất cả các mẫu đều có hai đỉnh phát xạ dải rộng tại bước sóng xấp xỉ 450 nm (~2.75 eV) và 700 nm (~1.77 eV), lớn hơn so với độ rộng vùng cấm của Si khối (~1.1 eV). Hiệu ứng giam cầm lượng tử và sự tái hợp exction chỉ xảy ra khi kích thước của SiNWs nhỏ hơn bán kính Bohr exciton. Các công bố trước dây của nhóm chúng tôi [9-11] cho thấy rằng kích thước của SiNWs rất lớn (đường kính trung bình từ 100 ÷ 200 nm), lớn hơn rất nhiều so với bán kính Bohr exciton của Si khối (~5 nm) do đó cần khẳng định ở đây sự phát xạ PL không phải do nội tại

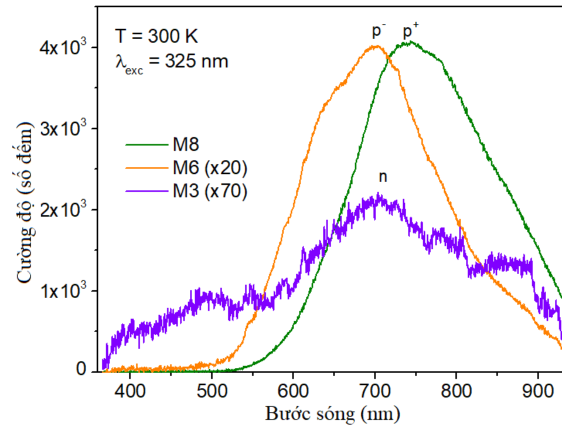
của SiNWs. Một số giải thích đã được đề xuất cho sự phát PL của SiNWs đã được đề xuất [13].

Nguồn gốc của sự phát xạ PL tại dải bước sóng 450 nm được đề xuất có thể là do sai hỏng tại mặt phân cách Si/SO_X hoặc/và sai hỏng trong lớp SiO_2 trên bề mặt của SiNWs. Bên cạnh đó trong quá trình ăn mòn tạo SiNWs có sự hình thành của các tinh thể Si kích thước nano nằm dọc trên thành của SiNWs. Sự tái hợp điện tử -lỗ trống trong các SiNCs do hiệu ứng giam cầm lượng tử gây sự phát xạ huỳnh quang quan sát được ở điều kiện nhiệt độ phòng. Trong kết quả nghiên cứu hiện tại, sự phát xạ PL tại đỉnh 700 nm có thể là có cùng nguồn gốc. Các đỉnh PL này có thể là từ các SiNCs có đường kính khoảng 3 ÷ 5 nm.



Hình 3: Phổ PL của mẫu SiNWs M2 loại sau khi ăn mòn 90 phút sau khi lắng đọng hạt Ag từ dung dịch có nồng độ $AgN0_3$ là 20 ml

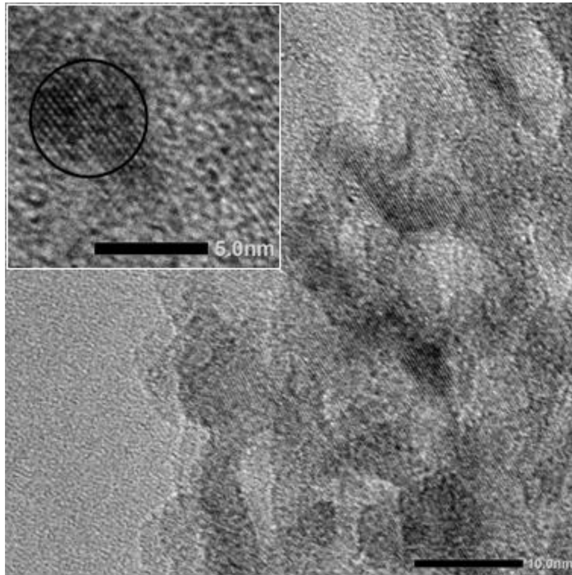
Phổ huỳnh quang các mẫu SiNWs loại p có điện trở suất khác nhau và so sánh với SiNWs loại n được trình bày trên hình 4. Các mẫu SiNWs loại n có điện trở suất 1 ÷ 10 Ωcm (M3), SiNWs loại p^- có điện trở suất 5 ÷ 10 Ωcm (M6) và SiNWs loại p^+ có điện trở suất 0.004 ÷ 0.01 Ωcm (M8) ăn mòn 90 phút sau khi lắng đọng hạt Ag từ dung dịch có nồng độ $AgNO_3$ 25 mM được kích thích liên tục bằng nguồn laser với bước sóng kích thích cố định tại 325 nm (~3.8eV) ở điều kiện nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy các mẫu SiNWs loại p đều phát PL mạnh tại vùng bước sóng 700 nm (~1.77 eV), mạnh hơn nhiều lần so với SiNWs loại n ở điều kiện nhiệt độ phòng. Cụ thể đối với mẫu SiNWs loại p^-(M6) và SiNWs loại n (M3) có điện trở suất gần bằng nhau được chế tạo dưới cùng điều kiện thì SiNWs loại p^- (M6) có cường độ PL lớn hơn SiNWs loại n (M3) khoảng 7 lần. Trong khi đó mẫu SiNWs loại p^+ (M8) lại có cường độ PL gấp khoảng 140 lần so với mẫu SiNWs loại n (M3), và gấp khoảng 20 lần so với SiNWs loại p^-. Đồng thời ở đây quan sát được có sự dịch đỉnh phổ PL về phía bước sóng ngắn khi SiNWs có điện trở suất tăng từ loại p^+ sang p^-.



Hình 4: Phổ PL của các mẫu SiNWs loại n được ăn mòn 90 phút sau khi lắng đọng hạt Ag từ dung dịch có nồng độ $AgN0_3$ khác nhau

Từ các kết quả trên có thể thể kết luận, đối với các SiNWs được ăn mòn từ các phiến Si khác nhau về loại và điện trở suất (nồng độ pha tạp) thì cường độ PL của các mẫu SiNWs là khác nhau. Cụ thể dưới cùng một điều kiện chế tạo và khảo sát, SiNWs loại p^+ phát quang mạnh nhất với cường độ PL lớn gấp hàng trăm lần so với SiNWs loại n và lớn gấp hàng chục lần so với SiNWs loại p^-. Ở đây chúng tôi cho rằng cường độ phát PL có liên quan chặt chẽ đến nồng độ pha tạp của phiến Si ban đầu dùng để ăn mòn tạo SiNWs. Khi nồng độ pha tạp càng lớn cường độ PL càng mạnh. Như đã biết Si là vật liệu bán dẫn vùng cấm xiên nên để phát quang thì phải xảy ra hiệu ứng giam cầm lượng tử. Tức khi kích thước của vật liệu giảm xuống cỡ nanomet và nhỏ hơn bán kính Bohr exciton của bán dẫn khối (~ 5nm) thì sẽ xảy ra quá trình tái hợp cặp điện tử - lỗ trống. Nguồn gốc huỳnh quang của các mẫu SiNWs ở đây là do có sự tồn tại của các SiNCs trên bề mặt SiNWs. Đồng thời đối với bán dẫn Si khi kích thước của SiNCs giảm thì độ rộng của vùng cấm tăng. Do đó nguồn gốc của sự dịch đỉnh phổ PL về phía bước sóng ngắn khi phiến Si dùng để ăn mòn chế tạo SiNWs thay đổi từ p^+ sang p^- được đề xuất có là do sự thay đổi kích thước của các SiNC trên mặt SiNWs. Hoặc có thể là do khi nồng độ tạp chất lớn, khoảng cách giữa các nguyên tử tạp chất ngắn lại, tương tác giữa chúng tăng lên, có thể dẫn đến sự tách mức tạp chất và thành vừng năng

lượng cho phép của tạp chất dính liền với vùng dẫn (hay vùng hóa trị). Do đó độ rộng vùng cấm giảm khi nồng độ pha tạp tăng.



Hình 5: Ảnh HRTEM bề mặt SiNWs của mẫu M9 ăn mòn 90 phút

Để kiểm tra sự tồn tại của các SiNCs trên bề mặt của SiNWs, chúng tôi tiến hành đo phép đo HRTEM. Kết quả cho thấy như trên hình 5, trên bề mặt của SiNWs có rất nhiều các SiNCs, một số hạt có kích thước nhỏ hơn 5 nm (nhỏ hơn bán kính Bohr exciton của Si). Do đó có thể kết luận sự phát quang mạnh của các SiNWs xuất phát từ các SiNCs trên bề mặt của SiNWs. Các nghiên cứu về mối liên hệ giữa huỳnh quang và loại bán dẫn dùng để chế tạo SiNWs đang được tiếp tục phân tích và triển khai.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp MACE với chúng tôi chế tạo thành công SiNWs có kích thước từ 100 ÷ 200 nm. Tính chất huỳnh quang của SiNWs cũng đã được khảo sát. Các mẫu SiNWs đều phát PL ở điều kiện nhiệt độ phòng khi được kích thích liên tục bằng nguồn laser liên tục với bước sóng 325 nm. Trong đó SiNWs loại p^+ phát PL mạnh nhất với cường độ gấp hàng trăm lần so với SiNWs loại n và gấp hàng chục lần so với SiNWs loại p^-. Nguồn gốc của sự phát PL này do có sự hình thành của các SiNCs có kích thước nhỏ hơn bán kính Bohr exciton trên bề mặt SiNWs trong quá trình ăn mòn.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.38.

Tài liệu tham khảo

1. X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles & J. L. Goldman, Nature, 425, pp. 274–278 (2003).

2. R. Huang, X. Fan, W. Shen, and J. Zhu, Appl. Phys. Lett., 95(13), pp. 67–70 (2009).

3. D. Kumar, S. K. Srivastava, P. K. Singh, M. Husain, and V. Kumar, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 95(1), pp. 215–218 (2011).

4. I. Park, Z. Li, A. P. Pisano, and R. S. Williams, Nanotechnology, 21(1), 015501 (2010).

5. P. Yu, J. Wu, S. Liu, J. Xiong, C. Jagadish, and Z. M. Wang, Nano Today, 11(6), pp. 704–737 (2016).

6. Y. Cui et al, Science, 293(5533), pp. 1289–92 (2001).

7. Y. Chen, C. Yang, L. Li, C. C. Tuan, F. Wu, X. Chen, J. Gao, Y. Ding, C. P. Wong, Nano Lett.177, pp. 4304-4310 (2017).

8. D. T. Cao, L. T. Q. Ngan, C. T. Anh, J. Sci. Technol.,52, pp. 1–8 (2014).

9. N. T. N. Lâm, L. T. Công, N. N. Hà, N. D. Dũng, Kỷ yếu hội nghị Vật liệu và Công nghệ Nano Tiên tiến (WANN2017) Hà Nội, trang 212-215 (2017).

10. L. T. Cong, N. T. N. Lâm, N. T. Giang, N. D. Dung, N. N. Ha, Proceedings the 12th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS2017), Hanoi, pp. 323-326 (2017).

11.L. T. Cong, N. T. N. Lam, N. T. Giang, P. T. Kien, N. D. Dung, N. N. Ha, Materials Science in Semiconductor Processing 90 (2019) 198–204.

12. N. T. N. Lâm, Luận văn Thạc sĩ khoa học, Chuyên ngành Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2018).

13.R. Ghosh, P. K. Giri, K. Imakita, and M. Fujii, Nanotechnology, 25(4), pp. 045703 (2014).

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP CHỨA PHỨC CHẤT Eu(III).

Hoàng Thị Khuyên[1,2]*, Bùi Minh Thắng[3], Phạm Thị Liên[1,2], Nguyễn Thanh Hường[1,2], Nguyễn Đức Văn[1], Trần Thu Hương[1,2], Nguyễn Thị Ánh Hường[3], Lê Quốc Minh[2,4]

[1]Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[3]Khoa Hóa học, Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội
[4]Đại học Duy Tân, K7/25, Quang Trung, Đà Nẵng

*Email: khuyenht@ims.vast.ac.vn; khuyenhtims@gmail.com;

Tóm tắt:

Trong những năm gần đây, các vật liệu nano tổ hợp đang thu hút sự quan tâm lớn do khả năng kết hợp đa tính chất cho các ứng dụng y sinh chẩn đoán và điều trị. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp và một số đặc trưng quang vật liệu nano tổ hợp chứa phức chất huỳnh quang Eu(III) liên kết với phối tử hữu cơ 1-(2-naphthoyl)-3,3,3- trifluoroaxeton (NTA) nhằm định hướng ứng dụng trong y sinh. Các nano tổ hợp có cấu tạo đa thành phần gồm phức chất huỳnh quang đất hiếm Eu(III), nano siêu thuận từ Fe_3O_4 và nano kim loại plasmon Au. Các đặc trưng hấp thụ UV-Vis, hấp thụ tử ngoại FTIR và huỳnh quang của vật liệu nano tổ hợp phức chất huỳnh quang Eu(III) sẽ được trình bày chi tiết trong nghiên cứu này.

Từ khóa*:* Nano tổ hợp, huỳnh quang, phức chất Eu(III), Fe_3O_4, Au.

GIỚI THIỆU

Thiết kế, tổng hợp và nghiên cứu đặc trưng của các vật liệu nano tổ hợp đa chức năng mới đang ngày càng được quan tâm nghiên cứu nhiều trong lĩnh vực công nghệ nano y sinh. Các vật liệu nano đa chức năng này là cần thiết cho các ứng dụng ảnh sinh học như chụp ảnh cộng hưởng từ nhân (MRI), đánh dấu huỳnh quang... cũng như cho các kỹ thuật chẩn đoán kết hợp điều trị, với thuật ngữ tiếng Anh là ‘‘Theranostic’’ [1,2].

Các nano tổ hợp với cấu trúc lõi - vỏ có thể thu được qua sự kết hợp vật liệu nano từ, nano kim loại quí với các vật liệu huỳnh quang khác nhau [3-7]. Theo tìm hiểu của chúng tôi thì các vật liệu huỳnh quang gần đây được tổng hợp và ứng dụng trong y sinh bao gồm các chất màu hữu cơ [8,9], các nano chứa ion đất hiếm [10-12], các vật liệu huỳnh quang chuyển đổi ngược [13,14], các hạt nano silic xốp, các chấm lượng tử bán dẫn (QDs)... [15-17]

Trong nhóm vật liệu nano huỳnh quang chứa ion đất hiếm, các nano phức chất đất hiếm đang thu hút được sự quan tâm lớn do khả năng phát quang mạnh, thời gian sống huỳnh quang dài và dễ dàng chức năng hóa. Huỳnh quang của phức chất đất hiếm được cho là do sự truyền năng lượng giữa các phối tử hữu cơ (ligand) và các ion đất hiếm. Huỳnh quang của một số ion đất hiếm (Eu^{3+}, Tb^{3+}) có thể được tăng cường khi được liên kết phối trí với các phối tử hữu cơ thích hợp. So với các chất màu hữu cơ và các nano chấm lượng tử bán dẫn (Quantum dot), các vật liệu này có độ bền quang hóa tốt và khá thân thiện với môi trường [18,19].

Trong báo cáo này, chúng tôi sẽ trình bày kết quả về tổng hợp vật liệu tổ hợp đa chức năng mới cấu tạo gồm nano Oxit Sắt từ (Fe_3O_4), nano Vàng (Au) và phức chất huỳnh quang Europi(III) liên kết với phối tử hữu cơ Naphthoyl trifluoroacetone (ký hiệu mẫu nano $FAEu(NTA)_3$), nghiên cứu một số đặc trưng quang và tính chất của vật liệu.

THỰC NGHIỆM

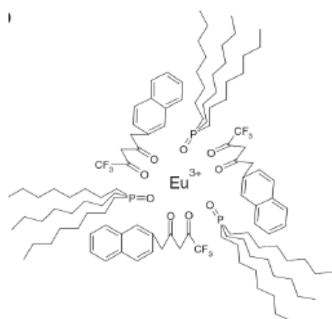
Hóa chất

Các mẫu nano tổ hợp chứa phức chất huỳnh quang $FAEu(NTA)_3$ được tổng hợp bằng phương pháp hóa học Stober. Để tổng hợp các nano tổ hợp này chúng tôi sử dụng các hóa chất tinh khiết sau: $EuCl_3.6H_2O$, tri-n-octylphosphineoxit (TOPO), 1-(2-naphthoyl)-3,3,3- trifluoroaxeton (NTA), hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), $HAuCl_4{\cdot}3H_2O$, amoni hydroxit (NH_4OH), natri hydroxit (NaOH), $FeCl_3.6H_2O$,

$FeCl_2.4H_2O$, ascorbic axit (AA), tetraethyl orthosilicate (TEOS), (3-mecaptopropyl)trimethoxylsilane (MCPMS), (triethoxysilyl)-propylamine (TESPA) của Sigma Aldrich, tri-natri citrate dihydrate (TCS) và etanol có xuất xứ của Merck.

Phương pháp chuẩn bị mẫu

Các nano sắt từ Fe_3O_4 được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa từ dung dịch hai muối $FeCl_3.6H_2O$ và $FeCl_2.4H_2O$ và NaOH trong điều kiện khuấy trong khí N_2, ở nhiệt độ 80°C [6]. Phức chất huỳnh quang $Eu(NTA)_3$ được tổng hợp bằng phản ứng tạo phức trong dung môi etanol từ hỗn hợp ban đầu gồm $EuCl_3.6H_2O$, tri-n-octylphosphineoxit (TOPO), 1-(2-naphthoyl)-3,3,3- trifluoroaxeton (NTA) [20]. Lấy 5ml phức chất huỳnh quang $Eu(NTA)_3$ 10mM trong etanol sau đó được thêm 50µl dung dịch TESPA, và khuấy đều trong 2 giờ. Hình 1 minh họa cấu tạo hóa học của phức chất huỳnh quang Eu(III) liên kết phối trí với phối tử hữu cơ NTA [21].



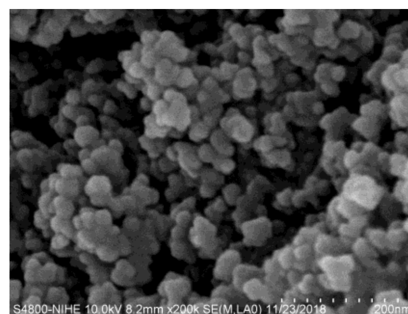
Hình 1: Cấu tạo hóa học của phức chất huỳnh quang đất hiếm $Eu(NTA)_3$

Lấy 5ml dung dịch nano Fe_3O_4 được bền hóa bằng dung dịch TSC cho vào một bình cầu, khuấy đều. Thêm hỗn hợp dung dịch CTAB 0.01M, $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ 0.01M và AA 0.1M vào, tiếp tục khuấy. Ta thu được dung dịch nano Fe_3O_4 tích hợp nano Au (ký hiệu mẫu nano FA). Sau đó, dung dịch này được tiến hành chức năng hóa bề mặt sử dụng tiền chất TEOS/MCPMS (tỷ lệ 1/1). Phản ứng sol-gel được thực hiện ở nhiệt độ phòng, trong môi trường pH=8,5-10. Thêm dung dịch phức chất huỳnh quang $Eu(NTA)_3$/TESPA ở trên vào và duy trì khuấy trong khoảng thời gian 6 giờ. Ta thu được mẫu vật liệu nano tổ hợp $FAEu(NTA)_3$.

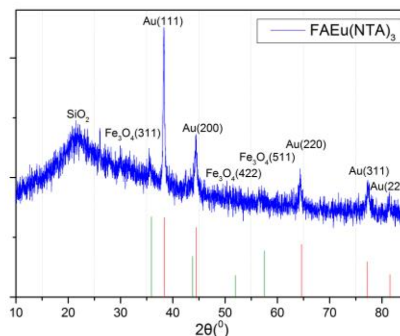
Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử SEM, Hitachi - S4800. Phổ hấp thụ UV-VIS được nghiên cứu trên hệ thiết bị UV-VIS - Biochrom s60. Nhiễu xạ tia X được đo bởi hệ Bruker D8 Advance. Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR được đo trên hệ thiết bị Nexus 670 ThermoNicolet Fourier Transform Infrared Spectrometer. Phổ huỳnh quang của vật liệu được đo trên hệ đo huỳnh quang Fluoromax-4, HORIBA JOBIN YVON (USA).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày kết quả chụp ảnh SEM của mẫu nano tổ hợp $FAEu(NTA)_3$. Các nano tổ hợp $FAEu(NTA)_3$ thu được có cấu tạo hạt cầu, phân tán tốt trong môi trường nước, kích thước hạt nhỏ khoảng 35-45nm.



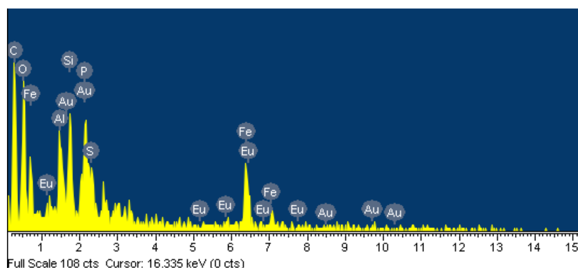
Hình 2: Ảnh SEM của mẫu nano tổ hợp $FAEu(NTA)_3$



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu nano tổ hợp $FAEu(NTA)_3$

Kết quả phân tích từ giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 3) cho thấy cấu trúc pha của mẫu vật liệu nano tổ hợp đa chức năng $FAEu(NTA)_3$ có sự kết hợp của cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt fcc của nano Au (theo Swanson, Tatge., Natl. Bur. Stand. (US), Circ. 539 I, 33 (1953)) và cấu trúc tinh thể lập phương cubic của nano Fe_3O_4 (theo ICSD sử dụng POWD -12++ 95, 561 (1915)). Dải khá rộng tương ứng với góc 2θ từ 15^0- 30^0 có thể được giải thích do sự xuất hiện thêm cấu trúc vô định hình của lớp vỏ silica chức năng hóa bề mặt vật liệu nano tổ hợp nghiên cứu.

Hình 4 minh họa kết quả phân tích thành phần của mẫu vật liệu nano tổ hợp đa chức năng FAEu(NTA)$_3$ qua phổ tán xạ năng lượng EDX. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của mẫu tổng hợp được trình bày trong bảng 1. Kết quả cho thấy mẫu thu được không có chứa các tạp chất khác.



Hình 4: Phân tích thành phần EDX của mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$

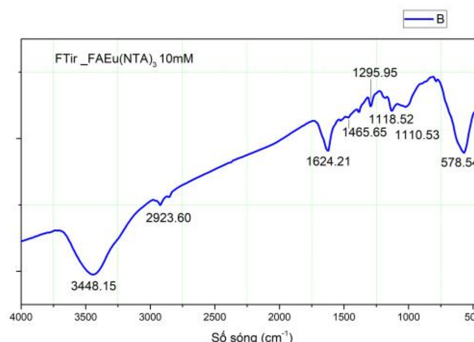
Bảng 1: Kết quả phân tích thành phần EDX của mẫu nano FAEu(NTA)$_3$

Nguyên tố	Khối lượng %	Nguyên tử %
C	40.16	56.92
O	32.83	34.93
Eu	0.55	0.06
Si	3.32	2.01
P	0.51	0.28
S	2.23	1.18
Fe	7.74	2.36
Au	10.56	0.91

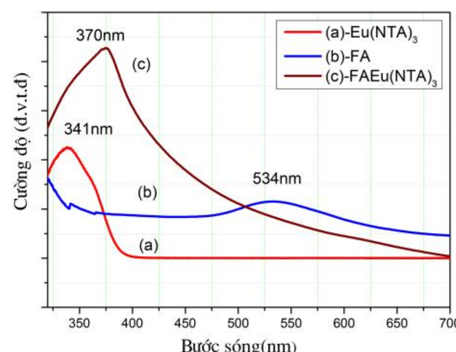
Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu nano tổ hợp đa chức năng FAEu(NTA)$_3$ được trình bày trong hình 5. Kết quả phân tích phổ cho thấy các đỉnh lần lượt ở các số sóng 3448 cm^{-1}, 2923 cm^{-1}, 1624 cm^{-1} và 1465 cm^{-1} tương ứng với dao động của nhóm N-H (nhóm amine), C-H, C=O (nhóm ketone) và C-F (phối tử hữu cơ). Các liên kết Si-C và Si-O-Si được thể hiện thông qua các đỉnh dao động ở 1295 cm^{-1} và 1118cm^{-1}. Dao động được quan sát ở 1010 cm^{-1} liên quan đến liên kết của nhóm C-S. Liên kết Fe-O ở tương ứng với dao động ở 578 cm^{-1}. Liên kết giữa nguyên tử Oxy với ion Eu(III) cũng tương ứng dao động ở tần số thấp.

Hình 6 (a-c) lần lượt biểu diễn phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu phức chất huỳnh quang Eu(NTA)$_3$, mẫu nano FA và mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$.

Mẫu phức chất Eu(NTA)$_3$ có dạng phổ điển hình như hình 6(a), với cực đại hấp thụ ở bước sóng 341nm, dải hấp thụ tương đối rộng từ 300-400nm do có sự liên kết phối trí với phối tử hữu cơ NTA. Mẫu tổ hợp nano Fe$_3$O$_4$ tích hợp nano Au (mẫu nano FA trong hình 6(b)) mang đặc trưng hấp thụ của các nano Au với cực đại hấp thụ plasmon ở bước sóng 534nm. So với mẫu phức chất Eu(NTA)$_3$ thì mẫu nano tổ hợp ba thành phần FAEu(NTA)$_3$ cho thấy cực đại hấp thụ có sự chuyển dịch về phía sóng dài hơn λ_{abs}=370nm. Dải hấp thụ được mở rộng trong vùng nhìn thấy đến hơn 600nm. Điều này có thể được giải thích do sự kết hợp với dải hấp thụ plasmon của nano Au (hình 6(c)).



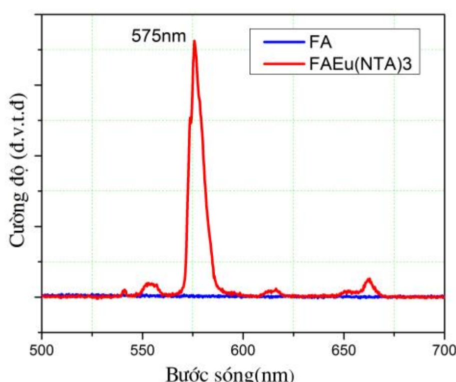
Hình 5: Phổ hấp thụ hồng ngoại FTIR của mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$



Hình 6: (a)-Phổ hấp thụ UV-Vis của mẫu phức chất huỳnh quang Eu(NTA)$_3$, (b)- mẫu nano FA và (c)- mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$

Hình 7 biểu diễn phổ huỳnh quang của mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$ được đo ở nhiệt độ phòng dưới bước sóng kích thích 405nm. Kết quả cho thấy mẫu nano tổ hợp Fe$_3$O$_4$ tích hợp nano Au (FA) không phát xạ huỳnh quang trong vùng bước sóng kích thích. Khi chúng được tích hợp với phức chất huỳnh quang Eu(NTA)$_3$ thì ta thu được hệ vật liệu nano tổ hợp huỳnh quang-từ-plasmon có khả năng phát xạ màu đỏ. So với huỳnh quang của phức chất Eu(NTA)$_3$ thì các nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$ có khả năng phát quang mạnh. Quá trình tích hợp với các nano siêu

thuận từ Fe_3O_4, nano Au không gây ảnh hưởng nhiều dạng phổ phát xạ của vật liệu. Tuy nhiên kết quả nghiên cứu cho thấy có sự chuyển dịch bước sóng phát xạ về phía vùng bước sóng gần, khoảng 40nm. Phổ huỳnh quang cho thấy mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$ có các chuyển dời đặc trưng của Eu(III) : $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 1, 2, 3 và 4) của ion Eu(III). Các bước sóng 554, 575, 615 và 662 nm ứng với các chuyển dời $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ và $^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ của Eu(III), vạch phát xạ mạnh nhất ở 575 nm.



Hình 7: Phổ huỳnh quang của mẫu nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano tổ hợp mới ba thành phần gồm nano từ Fe_3O_4, nano plamon vàng Au và phức chất huỳnh quang Eu(III) liên kết với phối tử NTA bằng phương pháp tổng hợp hóa học Stober. Các nano tổ hợp có kích thước hạt nhỏ, phân tán tốt trong môi trường nước. Tính chất hấp thụ của vật liệu phức chất huỳnh quang Eu(NTA)$_3$ mang đặc trưng kết hợp của ion đất hiếm Eu(III) và phối tử hữu cơ chứa các liên hợp π-π^*, với một sự hấp thụ dải rộng và có khả năng hấp thụ mạnh hơn so với sự hấp thụ yếu của các vật liệu đất hiếm vô cơ. Sự tổ hợp phức chất Eu(NTA)$_3$ với nano từ Fe_3O_4, nano plamon vàng Au cho thấy có sự mở rộng hấp thụ về phía bước sóng dài, thích hợp cho sự phát triển của các ứng dụng y sinh. Các nano tổ hợp FAEu(NTA)$_3$ có khả năng phát quang mạnh với các chuyển dời đặc trưng của Eu(III) : $^5D_0 \rightarrow {}^7F_n$ (n = 1, 2, 3 và 4) của ion Eu(III). Từ kết quả nghiên cứu cho thấy có thể kích thích có hiệu quả ở bước sóng 405nm, không bị hạn chế ở vùng tử ngoại gần của ion đất hiếm. Các vật liệu nano tổ hợp hợp ba thành phần FAEu(NTA)$_3$ trong nghiên cứu có triển vọng ứng dụng trong chẩn đoán y sinh nhiều chế độ ảnh (ảnh cộng hưởng từ nhân MRI và ảnh huỳnh quang), cũng như cho phép kết hợp đa tích chất trên cùng một hệ vật liệu như tính chất huỳnh quang, từ tính và plasmon có khả năng ứng dụng trong chuẩn đoán hình ảnh và điều trị kết hợp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.03-2017.52. Các tác giả cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã tạo điều kiện tốt để thực hiện công trình này.

Tài liệu tham khảo

1. M. Muthu, Feng, Nanomedicine, 9(9), 1277–1280 (2014)
2. J. Yao, et al., Chem. Rev. 114(12): 6130-6178 (2014).
3. H. T. Khuyen, T. T. Huong, D. K. Tung, et al, J. Electron. Mater., 45(8), p. 4400-4406 (2016).
4. Y. Xu, et al., J. Phys. Chem. C, 114(11), 5020-5026 (2010).
5. A. J. Mieszawska, et al., Molecular Pharmaceutics, 10(3), 831-847 (2013).
6. H. T. Khuyen, N. T. Huong, T. T. Huong, et al. IEEE Transactions on Magnetics, 54, 6, 5400304 (2017).
7. D. J. Lewis, Z. Pikramenou, Coordination Chemistry Reviews, 273–274,213-225 (2014).
8. W. Feng, et al., Nanotechnology, 17(1): p. R1. (2011).
9. C. Eun-Bum, et al, Adv. Funct. Mater. 21, 3129–3135 (2006).
10. Q. M. Le, et al., Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 3(3), 035003-035013 (2012).
11. Lê Thị Vinh, Hà Thị Phượng, Hoàng Thị Khuyên, Trần Thu Hương, Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, Số Đặc san CBES2, 4, 143-149 (2018).
12. T. T. Huong, et al., Journal of Luminescence, 173, 89-93 (2016).
13. Hà Thị Phượng, Trần Thu Hương, Lê Thị Vinh và Lê Quốc Minh, Tạp chí hóa học, T.55(3E12),

240-244 (2017).

14. D. Hreniak, et al., Journal of Luminescence, 131(3): p. 473-476 (2011).

15. X. Song, F. Li, J. Ma, N. Jia, J. Xu, H. Shen, J Fluoresc, 21, 1205–1212 (2011).

16. N. Yin, et al., Applied Physics A, 122(3): 243 (2016).

17. T.D.U. Thuy, et al. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 3(4): p. 043001 (2012).

18. Hoàng Thị Khuyên, Trần Thu Hương, Phùng Thị Thu, Trần Kim Anh, Nguyễn Thanh Bình, Lê Quốc Minh, *Tạp* chí Hóa học, T. 51 (3AB), pp 196-199 (2013).

19. S. S. Syamchand, G. Sony, Journal of Luminescence, 165, p. 190-215 (2015).

20. Hoàng Thị Khuyên, Lê Thị Vinh, Trần Thu Hương, , Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, Số Đặc san CBES2, 4, 180-186 (2018).

21. T. K. Hoang, et al., Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2, 025015- 025019 (2011).

TỔNG HỢP VÀ KHẢO SÁT ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Mai Quân Đoàn[1,2], Hoàng Văn Tuấn[1,3*], Vũ Ngọc Phan[3], Lê Anh Tuấn[3*]

[1]Viện Tiến tiên Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội;
[2]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội;
[3]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, Yên nghĩa, Hà Đông, Hà Nội.

* Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn, tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một quy trình tổng hợp 3 bước để chế tạo vật liệu nano tổ hợp kết hợp 3 thành phần giữa oxit sắt từ (Fe_3O_4), oxit titan (TiO_2) và bạc (Ag) sử dụng phương pháp hóa học ướt. Các đặc trưng về cấu trúc pha tinh thể, tính chất quang, tính chất từ của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD), phổ hấp phụ phân tử UV-vis (UV-vis) và phương pháp từ kế mẫu rung (VSM). Kết quả phân tích các đặc trưng đã khẳng định việc chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag với việc hình thành các pha tinh thể đặc trưng. Vật liệu chế tạo được có từ tính tốt (Ms = 29,2 emu/g) và hấp phụ ánh sáng ở vùng khả kiến trong khoảng từ 350 – 800 nm (Eg = 2,82 eV). Vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag cho thấy tiềm năng ứng dụng trong quang xúc tác làm sạch môi trường, có thể dễ dàng thu hồi và tái sử dụng vật liệu.

Từ khóa: Fe_3O_4-TiO_2-Ag, oxit titan, Fe_3O_4, hạt nano bạc, nano bạc tổ hợp, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, cùng với sự phát triển nhanh chóng của nền công nghiệp, những vấn đề cấp bách ảnh hưởng đến chất lượng cuộc sống đang được đặt ra đó là tiết kiệm năng lượng, xử lý môi trường và bảo vệ sức khỏe. Trong đó, vấn đề ô nhiễm môi trường là một trong thức thách thức mà xã hội đang phải đối mặt, đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước bởi các chất thải hữu cơ khó phân hủy đang gây nhiều ảnh hưởng tiêu cực tới sức khỏe cộng đồng. Việc tìm kiếm các giải pháp công nghệ nhằm xử lý có hiệu quả các chất ô nhiễm hữu cơ đã và đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Một trong những giải pháp được nghiên cứu và ứng dụng phổ biến đó là sử dụng các vật liệu kích thước nano để loại bỏ, làm sạch chất màu hữu cơ ô nhiễm trong nước.

Trong số các vật liệu nano được quan tâm nghiên cứu, vật liệu nano titan dioxit (TiO_2) được khai thác ứng dụng phổ biến do giá thành rẻ, hoạt tính quan xúc tác cao [1]. TiO_2 là một chất bán dẫn, trơ về mặt hóa học, có độ rộng vùng cấm trong khoảng 3,0-3,2 eV cho phép hấp thụ ánh sáng để tạo ra các electron (e-) và lỗ trống (h+) là tiền đề cho quá trình oxi hóa-khử phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ [2].

Tuy nhiên, vật liệu TiO_2 chỉ thể hiện được hoạt tính quang xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Ngoài ra, song song với quá trình kích thích quang sinh ra cặp electron - lỗ trống, còn tồn tại một quá trình khác đó là sự tái kết hợp nhanh của các electron và lỗ trống, đây cũng là hạn chế của vật liệu TiO_2 gây ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình quang xúc tác [3]. Trong vùng ánh sáng khả biến (ánh sáng mặt trời), hoạt tính quang xúc tác của TiO_2 khá thấp (bức xạ UV chỉ chiếm 3 – 5% trong phổ ánh sáng mặt trời). Do vậy, để ứng dụng được vật liệu TiO_2 cho làm sạch môi trường ở điều kiện ánh sáng mặt trời thì cần đưa được hiệu ứng quang xúc tác của TiO_2 lên vùng ánh sáng khả kiến.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, việc tổ hợp vật liệu TiO_2 với một số thành phần khác như nano oxit sắt từ [4, 5], nano Ag [6] đã giúp cải thiện được các hạn chế của vật liệu TiO_2 và giúp tăng cường được hoạt tính xúc tác quang của vật liệu. Đặc biệt, sự có mặt của nano Ag giúp cho vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng ánh sáng nhìn thấy [6, 7].

Trong bài báo này, với ý tưởng chế tạo được một vật liệu nano tổ hợp vừa có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng ánh sáng nhìn thấy, vừa có thể thu hồi và tái sử dụng nhằm ứng dụng trong quang xúc tác làm sạch môi trường, chúng tôi trình bày quy trình tổng hợp vật liệu nano tổ hợp

kết hợp giữa 3 thành phần Fe_3O_4, TiO_2 và Ag sử dụng phương pháp hóa học ướt. Các đặc trưng về thành phần pha tinh thể, khả năng hấp thụ ánh sáng, sự thay đổi năng lượng vùng cấm và từ tính của vật liệu đã được khảo sát.

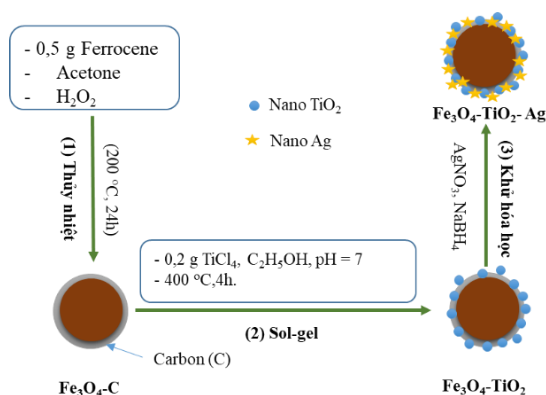
THỰC NGHIỆM

Nguyên vật liệu

Ferrocene ($C_{10}H_{10}Fe$), acetone ($(CH_3)_2CO$), titanium tetrachloride ($TiCl_4$), ethanol (C_2H_5OH), amoni hydroxit (NH_4OH), bạc nitrat ($AgNO_3$), natri bohidrua ($NaBH_4$), nước cất 2 lần được sử dụng trong tất cả các thí nghiệm.

Tổng hợp vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag được chế tạo theo quy trình tổng hợp 3 bước. Đầu tiên, (i) các hạt nano Fe_3O_4 được chế tạo trước theo phương pháp nhiệt phân sử dụng tiền chất Ferrocene trong dung môi acetone [8]. Sau đó tiến hành tổ hợp các thành phần nano TiO_2 và nano Ag lên trên bề mặt của các hạt nano Fe_3O_4 theo (ii) phương pháp Sol-gel từ tiền chất muối $TiCl_4$ [9] và (iii) khử muối $AgNO_3$ bằng $NaBH_4$. Các hạt nano TiO_2 và Ag sẽ liên kết với hạt nano Fe_3O_4 qua lớp carbon bao phủ trên bề mặt Fe_3O_4 để hình thành hệ vật liệu nano tổ hợp chứa 3 thành phần là Fe_3O_4, TiO_2 và Ag NPs. Quy trình tổng hợp vật liệu được trình bày trong hình 1.



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Đặc trưng của vật liệu

- Thành phần pha tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), trên thiết bị Siemens D5000, tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Bước sóng tới λCu = 1,5406 Å và phổ XRD được lấy thang đo từ $20^o \leq 2\theta \leq 70^o$ với bước quét 0,01. Kích thước hạt tinh thể được tính theo phương trình Debye-Scherrer [10]:

$$D = 0,89\lambda/\beta_{hkl}cos\theta \quad (1)$$

Trong đó, D là kích thước tinh thể, nm; λ là bước sóng ánh sáng, nm; k = 0,90; θ là góc Bragg, radians và β_{hkl} là độ rộng bán phổ.

- Tính chất quang của vật liệu được xác định sử dụng phương pháp đo quang phổ hấp thu UV-Vis trên thiết bị DR6000 spectrophotometer tại Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ. Sự thay đổi năng lượng vùng cấm (Eg) của vật liệu nano TiO_2 và vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag được xác định theo biểu đồ Tauc [11] cho bởi phương trình:

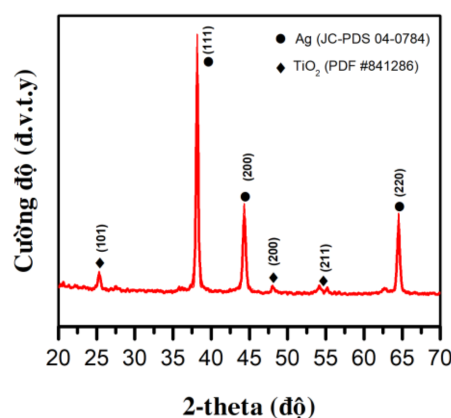
$$(h\nu\alpha)1/n = C\ (h\nu – Eg) \quad (2)$$

Trong đó, hν là năng lượng photon; α là hệ số hấp phụ tuyến tính; C là hằng số tỷ lệ; Eg là năng lượng vùng cấm.

- Đặc trưng từ tính của vật liệu được phân tích theo phương pháp từ kế mẫu rung (VSM).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Thành phần pha của vật liệu



Hình 2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Fe_3O_4-TiO_2-Ag. Ta có thể thấy việc xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của TiO_2 và Ag. Kích thước tinh thể theo các mặt mạng được thể

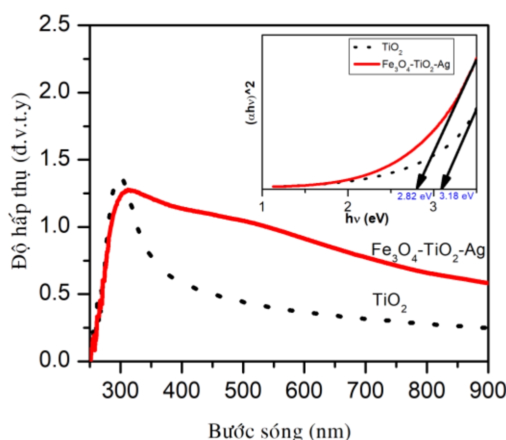
hiện tại bảng 1. Cụ thể, đối với TiO_2, các đỉnh (101), (200) và (211) là các đỉnh của pha anatase (số liệu được so sánh với JCPDS 21-1272- thẻ chuẩn TiO_2) với kích thước tinh thể lần lượt là 17 nm, 17 nm và 12 nm. Đối với Ag, xuất hiện các đỉnh (111), (200) và (220) (số liệu được so sánh với JCPDS 04-0784- thẻ chuẩn Ag) với kích thước tinh thể lần lượt là 14 nm, 11 nm và 16 nm. Kích thước tinh thể trung bình của TiO_2 và Ag lần lượt là 15,3 và 13.6 nm. Trong giản đồ không thấy sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ của vật liệu Fe_3O_4 được giải thích là do cường độ các đỉnh nhiễu xạ của tinh thể nano Ag khá lớn nên gây ra sự che phủ các đỉnh nhiễu xạ khác.

Bảng 1. Kích thước hạt tinh thể TiO_2 và Ag trong vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Vật liệu	Đỉnh	2 theta (độ)	Theta (rad)	FWHB=B (độ)	B (rad)	a (nm)	D (nm)
TiO_2	(101)	25,33	0,221	0,440	0,008	0,49	17
	(200)	48,01	0,42	0,511	0,009	0,38	17
	(211)	55,06	0,48	0,750	0,013	0,34	12
Ag	(111)	38,18	0,333	0,515	0,010	0,41	14
	(200)	44,25	0,386	0,733	0,013	0,41	11
	(220)	64,72	0,565	0,562	0,010	0,41	16

Tính chất quang của vật liệu

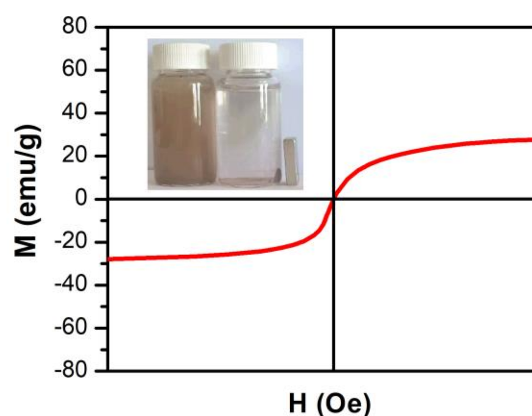
Để khảo sát tính chất quang của vật liệu Fe_3O_4-TiO_2-Ag, chúng tôi đã thực hiện phép đo quang phổ hấp thụ UV-Vis của 2 vật liệu là TiO_2 và Fe_3O_4-TiO_2-Ag. Kết quả được thể hiện trên hình 3.



Hình 3. Phổ UV-vis của vật liệu nano TiO_2 và vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Ta có thể nhận thấy, vật liệu TiO_2 chỉ hấp thụ ánh sáng ở bước sóng 300 nm (ứng với vùng ánh sáng tử ngoại) và hấp thụ rất yếu ở vùng ánh sáng khả kiến (từ 380-760 nm). Đối với vật liệu Fe_3O_4-TiO_2-Ag, cường độ hấp thụ đã tăng lên một cách đáng kể so với mẫu TiO_2. Sự hấp thụ ánh sáng của vật liệu Fe_3O_4-TiO_2-Ag trải dài từ bước sóng 300 nm đến 800 nm (bao gồm cả vùng ánh sáng khả kiến từ 380 nm đến 760 nm). Nguyên nhân của sự dịch chuyển bước sóng được giải thích là do hiệu ứng plasmon bề mặt của hạt nano Ag làm cho vật liệu nano tổ hợp có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng khả kiến [6]. Kết hợp với biểu đồ Tauc (*hình nhỏ bên trong hình 3*) ta thu được năng lượng vùng cấm của vật liệu TiO_2 và Fe_3O_4-TiO_2-Ag lần lượt là 3,18 eV và 2,82 eV. Sự dịch chuyển vùng ánh sáng hứa hẹn tiềm năng sử dụng ánh sáng khả kiến để kích hoạt quá trình quang xúc tác của phản ứng phân hủy các hợp chất hữu cơ sử dụng vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag.

Tính chất từ của vật liệu



Hình 4. Đường cong từ trễ của vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag

Đặc trưng từ tính của vật liệu được phân tích bằng phép đo VSM. Hình 4 đường cong từ trễ của vật liệu nano tổ hợp chế tạo được. Từ độ bão hòa (Ms) của vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag xác định được ở mức 29,2 emu/g. Ngoài ra, hình ảnh thu hồi bằng từ trường ngoài của vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag được trình bày trong hình chèn nhỏ của Hình 4 cho thấy vật liệu có thể dễ dàng thu hồi bằng từ trường ngoài. Do vậy, vật liệu chế tạo được cho thấy tiềm năng ứng dụng trong xử lý môi trường với khả năng có thể thu hồi và tái sử dụng vật liệu.

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp Fe_3O_4-TiO_2-Ag theo quy trình tổng hợp 3 bước với các tính chất nổi bật, khắc phục được các nhược điểm của vật liệu TiO_2 ban đầu. Vật liệu chế tạo được có khả năng hấp thụ ánh sáng ở vùng ánh sáng khả kiến (Eg = 2,82 eV), từ tính tốt (Ms = 29,2 emu/g) sẽ hứa hẹn tiềm năng ứng dụng lớn trong quang xúc tác làm sạch môi trường.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NCCB mã số **103.99-2017.340** được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED).

Tài liệu tham khảo

1. R. Qian, H. Zong, J. Schneider, G. Zhou, T. Zhao, Y. Li, et al., Catalysis Today, 335, 78-90, 2019.

2. M. M. Khan, S. A. Ansari, D. Pradhan, M. O. Ansari, D. H. Han, J. Lee, et al., J. Mater. Chem. A, 2, 637-644, 2014.

3. E. Jimenez-Relinque and M. Castellote, Applied Catalysis A: General, 565, 20-25, 2018.

4. P. Govindhan, C. Pragathiswaran, and M. Chinnadurai, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29, 6458-6469, 2018.

5. S. Dagher, A. Soliman, A. Ziout, N. Tit, A. Hilal-Alnaqbi, S. Khashan, et al., Materials Research Express, 5, p. 065518, 2018.

6. P. D. Cozzoli, Fanizza, E., Comparelli, R., Curri, M. L., Agostiano, A., & Laub, D., The Journal of Physical Chemistry B, 108, 9623-9630.

7. M. Nolan, Chem Commun (Camb), 47, 8617-9, Aug 14 2011.

8. D. Li, J. Xie, Y. Zhang, R. Qiao, S. Li, and Z. Li, Journal of Alloys and Compounds, 646, 978-982, 2015.

9. H. Liu, Yang, W., Ma, Y., Cao, Y., Yao, J., Zhang, J., & Hu, T., Langmuir, 19, 3001-3005, 2003.

10. A. S. Vorokh, Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 364-369, 2018.

11. J. Tauc, Grigorovici, R., & Vancu, A. , Physica Status Solidi (b), 15, 627-637, 1966.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT KHẢ NĂNG KHÁNG KHUẨN CỦA VẬT LIỆU NANO TỔ HỢP ĐA CHỨC NĂNG $CoFe_2O_4$-GO-Ag

Mai Mai[1], Lê Thị Tâm[1], Trần Quang Huy[2], Chu Xuân Quang[3], Hoàng Văn Tuấn[1,2*], Lê Anh Tuấn[2*]

[1] Viện Tiến tiên Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội,

[2] Viện nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, Yên nghĩa, Hà Đông, Hà Nội,

[3] Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ, C6 Thanh Xuân Bắc, Thanh Xuân, Hà Nội.

*Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn, tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano tổ hợp giữa coban ferrit ($CoFe_2O_4$), graphen oxide (GO) và nano bạc (Ag NPs) được chế tạo theo quy trình tổng hợp hai bước sử dụng phương pháp đồng kết tủa kết hợp khử hóa học. Các đặc trưng về tính chất từ, hình dạng, kích thước, liên kết bề mặt và tỷ lệ các thành phần của vật liệu được xác định bằng phương pháp từ kế mẫu rung (VSM), phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), phổ nhiễu xạ tia X tán sắc năng lượng (EDS). Ngoài ra, khả năng kháng khuẩn của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp khuếch tán đĩa thạch. Kết quả cho thấy, đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp $CoFe_2O_4$-GO-Ag. Vật liệu chế tạo được có dạng hình cầu, kích thước phân bố đồng đều, từ tính tốt, có thể điều khiển và thu hồi bằng từ trường ngoài. Vật liệu thể hiện khả năng kháng khuẩn khi thử nghiệm với vi khuẩn *E. coli*, đường kính vòng vô khuẩn xác định được là 31 mm. Sự kết hợp các đặc tính của ba thành phần gồm hạt nano $CoFe_2O_4$, GO và Ag NPs trong cấu trúc vật liệu nano tổ hợp chế tạo được hứa hẹn tiềm năng ứng dụng lớn trong lĩnh vực y sinh và kiểm soát môi trường.

Từ khóa: $CoFe_2O_4$, graphen oxide, nano bạc, kháng khuẩn, y sinh.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, hạt nano từ tính $CoFe_2O_4$ (CFO) đã thu hút được nhiều sự quan tâm nghiên cứu do vật liệu này có các đặc điểm nổi bật như tính chất từ cứng, lực kháng từ cao và độ từ hóa phù hợp với việc kiểm soát, điều khiển bằng từ trường ngoài. Các tính chất lý hóa và tính chất từ ổn định không bị ảnh hưởng nhiều bởi nhiệt độ. Vật liệu CFO đã cho thấy nhiều tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực điện tử, lưu trữ thông tin, tăng ảnh cộng hưởng từ và đặc biệt trong lĩnh vực y sinh dẫn truyền – phân phối thuốc, tăng thân nhiệt, điều trị ung thư [1–4].

Vật liệu CFO có thể được chế tạo và kiểm soát kích thước dễ dàng sử dụng một số phương pháp như đồng kết tủa, thủy nhiệt, vi nhũ tương, sol-gel…[3–8]. Tuy nhiên, vật liệu CFO vẫn bộc lộ một số hạn chế trong các ứng dụng đối với y sinh và môi trường do chưa đảm bảo tính tương thích sinh học và khả năng phân tán trong môi trường dung dịch cũng như môi trường sinh lý còn hạn chế [9, 10].

Để khắc phục những hạn chế của hạt CFO trong các ứng dụng trong y sinh và kiểm soát môi trường, một số nhóm nghiên cứu đã tổ hợp thành công các hạt CFO trên bề mặt các lớp graphen oxide (GO). Việc tổ hợp đã giúp tích hợp các tính chất nổi trội của vật liệu nano CFO với những tính chất đặc biệt của GO, giúp phân tán các hạt nano tốt hơn trong các môi trường dung dịch, tính tương thích sinh học được cải thiện và cho thấy nhiều tiềm năng trong việc gắn kết các phần tử sinh học, hóa học lên bề mặt GO và điều khiển dễ dàng nhờ từ tính của CFO [1, 2].

Ngoài ra, một số nghiên cứu đã cho thấy việc tổ hợp CFO với các kim loại quý như bạc (Ag) đã cho thấy khả năng tăng cường và cải thiện đáng kể các tính chất của vật liệu CFO, mở rộng và nâng cao khả năng ứng dụng của vật liệu trong lĩnh vực y sinh như diệt vi khuẩn gây bệnh [11], phân tách các phần tử sinh học [12].

Trong nghiên cứu này, với ý tưởng tạo ra một hệ vật liệu nano đa chức năng cho các ứng dụng về y sinh và môi trường, chúng tôi trình bày quy trình tổng hợp vật liệu nano tổ hợp 3 thành phần giữa CFO, GO và Ag. Các đặc trưng về thành phần pha tinh thể, hình thái học, từ tính và khả năng kháng khuẩn của vật liệu đã được khảo sát.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo hạt nano CFO

Hạt nano CFO được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa [3, 4]. Theo đó, hỗn hợp gồm 10 ml dung dịch $CoCl_2$ 1M và 20 ml dung dịch $FeCl_3$ 1M được nâng nhiệt độ lên 80 ^oC và cho vào bình phản ứng, khuấy liên tục bằng máy khuấy từ. Nhỏ từ từ 40 ml dung dịch NaOH 2M, giữ nhiệt độ ổn định ở 80^{o}C trong 1,5h, pH được duy trì ở 9-10 bằng dung dịch NaOH 2M. Hỗn hợp sau khi phản ứng được làm nguội đến nhiệt độ phòng, lọc rửa nhiều lần bằng nước cất và ly tâm ở tốc độ 5500 vòng/phút trong 5p. Phần rắn được sấy khô ở 50-60 ^oC sau đó ủ nhiệt ở 600 ^oC trong 10h thu được nano CFO.

Chế tạo vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag

GO sử dụng trong nghiên cứu được chế tạo từ nguồn than đá tự nhiên theo phương pháp Hummers modified [13, 14]. Vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag được chế tạo theo quy trình sau: Cho 0,2g CFO vào 50 ml C_2H_5OH, rung siêu âm trong 20 phút để CFO phân tán đều trong dung môi. Tiến hành hòa tan 0,3g PHMB vào 20 ml nước cất. Khuấy hỗn hợp CFO và nhỏ từ từ dung dịch PHMB đã chuẩn bị, duy trì khuấy trong 3h sau đó rửa và ly tâm nhiều lần để thu được phần chất rắn CFO-PHMB. Cho lượng chất rắn thu được vào 50 ml nước cất, khuấy và thêm 50 ml dung dịch GO (nồng độ 2 mg/ml) khuấy trong 3h. Tiếp tục cho 30 ml dung dịch chứa 0,1g $AgNO_3$ và khuấy trong 3h, sau đó nhỏ từ từ 30 ml dung dịch có chứa 0,096g $NaBH_4$ và khuấy tiếp trong 3h. Dung dịch thu được sau được ly tâm thu kết tủa và sấy khô ở nhiệt độ 50 ^oC.

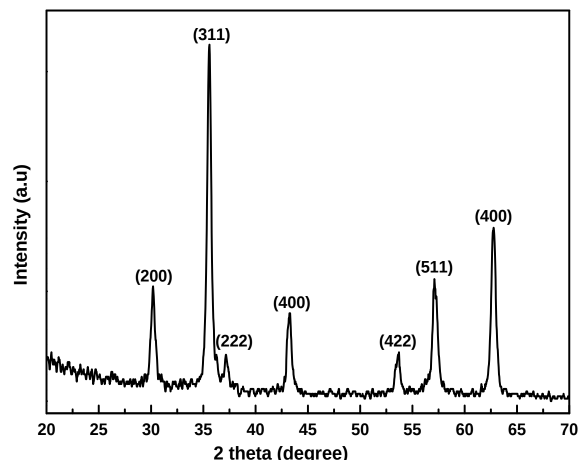
Khảo sát tính chất vật liệu

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được khảo sát bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD), hình thái của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Tính chất từ của vật liệu được kiểm tra bằng từ kế mẫu rung (VSM). Sự liên kết giữa các thành phần được xác định thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR).

Khả năng kháng khuẩn của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag được khảo sát sử dụng phương pháp khuếch tán đĩa thạch.

KẾT QUẢ VÀ PHÂN TÍCH

Thành phần pha của vật liệu CFO



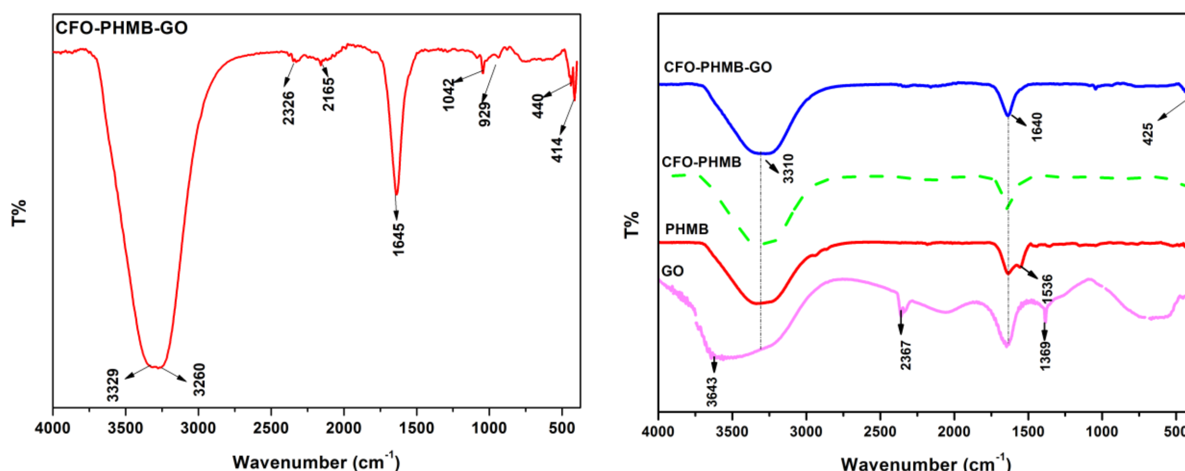
Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu CFO ủ nhiệt ở 600 ^oC

Hình 1 là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu CFO đồng kết tủa được xử lý ủ nhiệt ở 600^{o}C trong 10 giờ. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ ở các vị trí góc 2 theta: 30,4^o; 35,5^o; 37,1^o; 43,3^o; 53,8^o; 57,1^o; 63,0^o tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (222), (400), (422), (511) và (440) phù hợp với thẻ chuẩn 22-1086 và không xuất hiện đỉnh lạ. Điều này cho thấy chúng tôi đã chế tạo thành công hạt nano CFO đơn pha và tinh khiết. Kích thước trung bình của tinh thể được xác định bằng công thức Debye – Scherrer là 30 nm.

Phổ FTIR trong hình 2 chỉ ra thông tin của các liên kết đặc trưng có trong cấu trúc vật liệu cũng như sự ảnh hưởng giữa các liên kết khi có thêm các thành phần liên kết vào vật liệu ban đầu. Các liên kết đặc trưng của nhóm O-H trong nước và trong thành phần của GO (ở khoảng 3200 - 3600 cm^{-1}). Ở hình 2a, ta còn thấy tại vị trí đó có 2 đỉnh trùng nhau, điều này có thể giải thích bởi liên kết N-H trong PHMB cũng có đỉnh nằm ở khoảng 2800-3200 cm^{-1}.

Các đỉnh đặc trưng của C=N (trong PHMB) cũng được tìm thấy ở 1500 – 1700 cm^{-1}, các đỉnh này cũng trùng với các liên kết của C=O (trong GO) nên ta thấy cường độ đỉnh bị thay đổi tại vị trí 1640 cm^{-1} (hình 2b). Các đỉnh đặc trưng của CFO được tìm thấy ở 425 cm^{-1} giống với các công bố từ 400 – 600 cm^{-1} [7]. Như vậy có thể thấy GO đã liên kết với CFO qua các

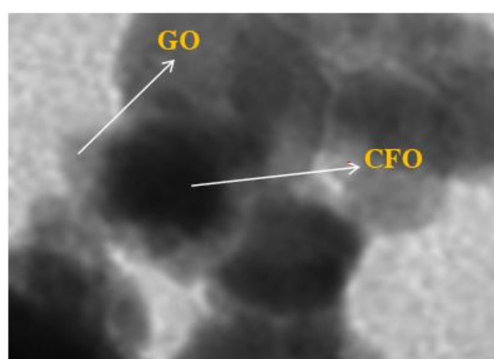
tương tác với các nhóm chức của PHMB.



Hình 2. (a) FTIR của CFO-PHMB-GO; (b) FTIR so sánh giữa CFO-GO bằng PHMB với GO và PHMB.

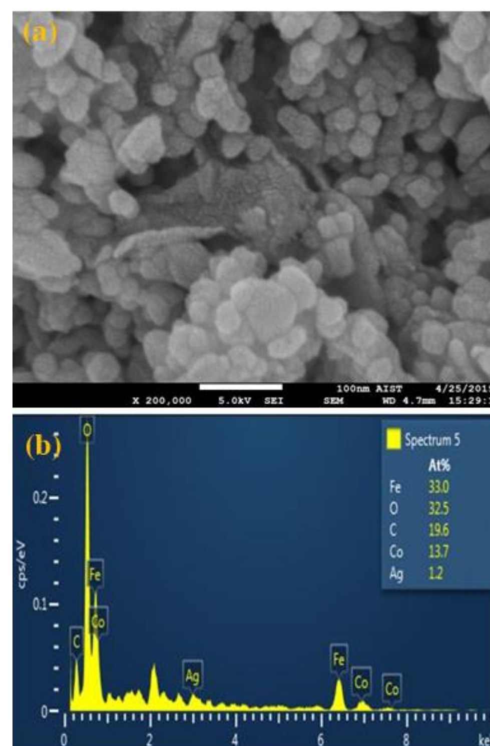
Hình thái học của vật liệu

Ảnh TEM của vật liệu CFO-GO trong hình 3 cho thấy các hạt CFO được bao quanh và đính lên các tấm GO, điều này có ý nghĩa lớn trong việc giúp các hạt nano từ tính hạn chế việc co cụm lại và phân tán trong nước tốt hơn nhờ các nhóm chức OH và COOH trong GO. Đồng thời việc GO bao bọc được xung quanh CFO sẽ tạo diện tích bề mặt lớn, tăng điện tích âm trên bề mặt và các hạt Ag sẽ được hình thành dễ dàng trên bề mặt vật liệu.



Hình 3. Ảnh TEM của vật liệu CFO-GO

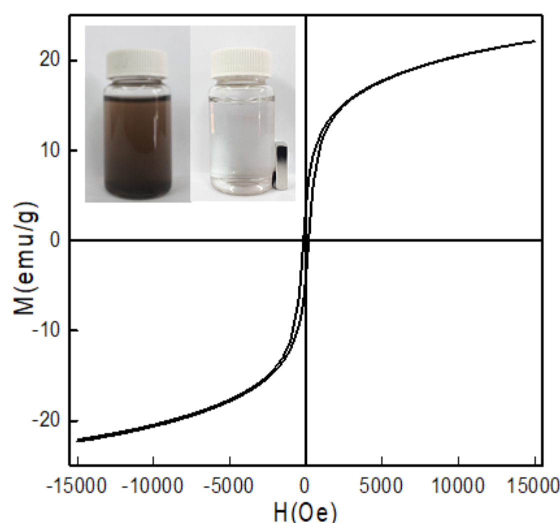
Quan sát hình thái bề mặt của hệ vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag qua ảnh SEM (hình 4-a) cho thấy vật liệu nano tổ hợp chế tạo được có dạng hình cầu là chủ yếu và kích thước trung bình từ 30 đến 40 nm.



Hình 4. Ảnh (a) SEM và (b) EDS của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag

Phổ EDS (hình 4-b) cho thấy mẫu có độ tinh khiết cao, không có nguyên tố lạ (đỉnh tại 2keV là của Platin trong quá trình phủ lớp dẫn điện để đo), gồm các nguyên tố cobalt, sắt, oxi, cácbon và bạc. Từ các kết quả phân tích, có thể nhận thấy rằng đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag.

Tính chất từ của vật liệu



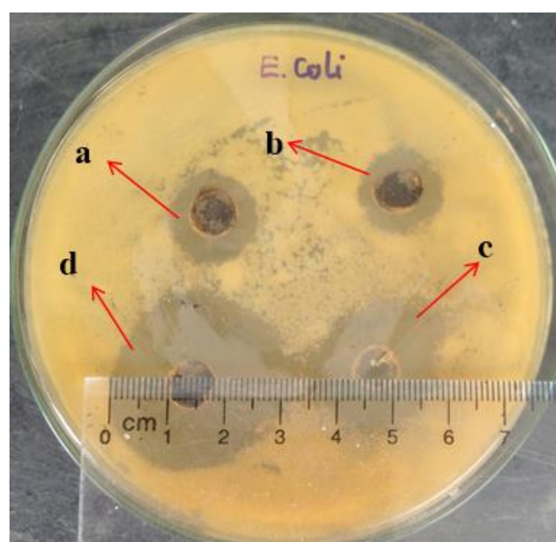
Hình 5. Đường cong từ trễ của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag

Hình 5 là kết quả đo từ kế mẫu rung (VSM) của vật liệu tổ hợp CFO-GO-Ag. Kết quả cho thấy từ độ bão hòa của mẫu CFO-GO-Ag Ms = 21,1 emu/g. Ngoài ra, hình ảnh thu hồi bằng từ trường ngoài của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag được trình bày trong hình chèn nhỏ của Hình 5 cho thấy vật liệu có thể dễ dàng thu hồi bằng từ trường ngoài.

Hoạt tính kháng khuẩn *E. coli*

Hình 6 chỉ ra kết quả thử nghiệm khả năng kháng khuẩn của CFO, GO, CFO-GO và CFO-GO-Ag đối với vi khuẩn *Ecoli* sử dụng phương pháp khuếch tán đĩa thạch. Vật liệu được phân tán vào nước và nhỏ trực tiếp lên đĩa đã được cấy vi khuẩn *E. coli* ở nồng độ tế bào 10^6 CFU/ml và ủ ấm ở 37 ^oC .

Kết quả chỉ ra rằng, vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag có khả năng ức chế sự phát triển của vi khuẩn thử nghiệm, đường kính vòng vô khuẩn xác định được (31 mm) lớn hơn so với đường đối chứng của CFO (14,2 mm), GO (15,3 mm) và CFO-GO (20 mm). Điều này cho thấy sự tăng cường hoạt tính kháng khuẩn của vật liệu tổ hợp so với các vật liệu riêng lẻ. Sự tăng cường này được giải thích là do diện tích bề mặt của vật liệu nano tổ hợp lớn và sự có mặt của các hạt nano bạc trên bề mặt vật liệu CFO-GO.



Hình 6. Kết quả khảo sát hoạt tính kháng khuẩn *E. coli* của vật liệu (a) CFO, (b) GO, (c) CFO-GO, và (d) CFO-GO-Ag.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu nano tổ hợp chứa 3 thành phần CFO, GO và Ag theo quy trình tổng hợp hai bước. Vật liệu chế tạo được có hình cầu, đồng nhất, kích thước hạt trung bình từ 30-40 nm. Vật liệu có từ tính tốt (Ms = 21,1 emu/g), có thể dễ dàng thu hồi và điều khiển bằng từ trường ngoài. Các thử nghiệm kháng khuẩn đối với vi khuẩn *E.coli* cho thấy vật liệu có khả năng ức chế sự phát triển của tế bào vi khuẩn. Các tính chất thu được của vật liệu nano tổ hợp CFO-GO-Ag hứa hẹn tiềm năng phát triển ứng dụng trong lĩnh vực y sinh và kiểm soát môi trường.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NCCB mã số **103.99-2017.340** được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED).

Tài liệu tham khảo

1. A. Akbarzadeh, M. Samiei, and S. Davaran, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, pp. 1–13, 2012.

2. K.-C. Wei, H.-W. Yang, Hua, Liu, and Huang, *Nanotechnol. Sci. Appl.*, p. 73, 2012.

3. M. De Cuyper and M. Joniau, "Magnetoproteoliposomes," vol. 122, pp. 340–

342, 1993.

4. J. A., S. R., S. J., W. P., and F. R., *Int. J. Hyperth.*, vol. 13, no. 1, pp. 83–88, 1997.

5. Y. Qu, H. Yang, N. Yang, Y. Fan, H. Zhu, and G. Zou, *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 29–30, pp. 3548–3552, 2006.

6. S. Gyergyek, M. Drofenik, and D. Makovec, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 1, pp. 515–522, 2012.

7. M. P. Reddy, A. M. A. Mohamed, X. B. Zhou, S. Du, and Q. Huang, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 388, pp. 40–44, 2015.

8. Y. Il Kim, D. Kim, and C. S. Lee, *Phys. B Condens. Matter*, vol. 337, no. 1–4, pp. 42–51, 2003.

9. S. Kückelhaus *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272–276, no. III, pp. 2402–2403, 2004.

10. G. Baldi, D. Bonacchi, C. Innocenti, G. Lorenzi, and C. Sangregorio, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 311, no. 1 SPEC. ISS., pp. 10–16, 2007.

11. M. Kooti, P. Kharazi, H. Motamedi, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 2698-2704.

12. C. Sun, H. Hassanisaber, R. Yu, S. Ma, S. S. Verbridge, C. Lu, *Sci Rep* 6 (2016) 29407.

13. L. Shahhriary and A. A. Athawale, *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.*, vol. 02, no. 01, pp. 58–63, 2014.

14. P. B. Arthi G and L. BD, *J. Nanomed. Nanotechnol.*, vol. 06, no. 01, pp. 2–5, 2015.

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO LAI HÓA Ag@GO DƯỚI TÁC DỤNG CỦA TIA TỬ NGOẠI

Phùng Nhật Minh[1], Ngô Xuân Đinh[2*], Hoàng Văn Tuấn[3], Lê Anh Tuấn[3*]

[1]Viện Vật lý Kĩ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội;
[2]Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Công nghệ giao thông vận tải, 54 Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội;
[3]Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, Yên nghĩa, Hà Đông, Hà Nội.

*Email: dinhnx@utt.edu.vn; tuan.leanh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quy trình một bước đơn giản, không sử dụng chất hoạt động bề mặt để tổng hợp vật liệu nano lai hóa giữa hạt nano bạc và graphen oxit trong dung dịch, sử dụng graphen oxit làm tác nhân khử bạc nitrat dưới sự chiếu sáng của tia UV. Các đặc tính của vật liệu Ag@GO đã được khảo sát bằng các phép phân tích nhiễu xạ tia X, phổ hấp thụ UV-Vis, tán sắc năng lượng tia X và hiển vi điện tử truyền qua. Kích thước hạt trung bình của hạt nano bạc dao động trong khoảng 40-50 nm và được cho thấy đã liên kết chặt với GO. Vật liệu cũng thể hiện đỉnh hấp thụ ở 405 nm do sự có mặt của hạt nano bạc. Các đặc tính được quan sát thấy ở Ag@GO cho thấy vật liệu này có thể đóng vai trò quan trọng trong việc ứng dụng làm cảm biến nhạy màu.

Từ khóa: Ag@GO, hạt nano bạc, graphen oxit, quang khử.

GIỚI THIỆU

Hạt nano bạc (Ag-NPs) là vật liệu đã thu hút được rất nhiều sự chú ý trong khoa học vật liệu bởi hạt nano bạc cho thấy nhiều ưu điểm nổi trội như tính dẫn điện tốt, diện tích bề mặt riêng lớn, khả năng kháng khuẩn mạnh mẽ đối với nhiều loại vi khuẩn và đặc tính Plasmon cộng hưởng bề mặt [1, 2]. Các đặc tính này giúp vật liệu hạt nano bạc được sử dụng trong các ứng dụng liên quan đến tán xạ Raman tăng cường bề mặt [3], xúc tác [4], cảm biến sinh hóa [5]. Tuy nhiên các hạt nano có năng lượng bề mặt lớn nên do vậy, chúng có xu hướng kết tụ thành các đám lớn hơn nhằm giảm năng lượng này, ảnh hưởng đến khả năng ứng dụng của hạt nano bạc. Nhiều nghiên cứu đã được thực hiện nhằm bảo vệ và giúp phân tán các hạt nano bạc như sử dụng các chất hoạt động bề mặt [6], bọc polymer [7], bọc graphen hoặc graphen oxit [8, 9].

Graphen, vật liệu cấu trúc hai chiều (2D) gồm tấm phẳng dày bằng một lớp nguyên tử của các nguyên tử carbon với liên kết sp^2 tạo thành dàn tinh thể hình tổ ong, có nhiều tính chất đặc biệt [10] và được coi như một vật liệu bao bọc tiềm năng cho hệ nano bạc như trong một số nghiên cứu [8, 11]. Tuy nhiên các quy trình chế tạo hạt nano bạc được bọc bởi graphen khá phức tạp, yêu cầu nhiều công đoạn và tốn kém về thời gian, vật chất.

Một nhánh phát triển khác từ vật liệu graphen là graphen oxit (GO), loại vật liệu gồm các tấm graphen được chức năng hóa bề mặt bằng các nhóm chức chứa oxy, có diện tích bề mặt riêng lớn, ít độc và phân tán tốt trong nước. Do vậy, nó có thể đóng vai trò như một tấm nền để phát triển và ổn định các hạt nano kim loại quý [2, 12]. Để so sánh với graphen, sự có mặt của các nhóm chức chứa oxy cải thiện khả năng phân tán trong môi trường nước của hệ vật liệu Ag-GO hay tăng sự hấp phụ đối với các hóa chất bảo vệ thực vật, thuốc trừ sâu hoặc kim loại nặng, từ đó mở ra nhiều khả năng hơn để ứng dụng vật liệu sử dụng hạt nano bạc trong lĩnh vực cảm biến.

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày quy trình một bước đơn giản, không sử dụng chất hoạt động bề mặt để tổng hợp vật liệu nano lai hóa giữa hạt nano bạc và graphen oxit trong dung dịch. GO đóng vai trò làm tác nhân khử bạc nitrat dưới sự chiếu sáng của tia UV, đồng thời là vật liệu bọc bảo vệ hạt nano bạc được tạo thành. Vật liệu Ag@GO cũng được nghiên cứu khả năng tương tác với ion kim loại nặng trong nước, từ đó đánh giá khả năng ứng dụng làm cảm biến so màu. Đây là một trong những hướng ứng dụng vật liệu dựa trên cơ sở hạt nano bạc rất có triển vọng hiện nay.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Bạc nitrat cấp độ hóa chất phân tích ($AgNO_3$, 99.9%), kali pemanganat (K_2MnO_4, 99%), natri nitrat ($NaNO_3$, 99%), axit sunfuric (H_2SO_4, 98%) từ Shanghai Chemical Reagent Co. Ltd, Trung Quốc. Graphit được chế tạo thương mại tại Việt Nam.

Tổng hợp vật liệu Ag@GO bằng phương pháp quang khử một bước

Graphen oxit được tổng hợp bằng phương pháp Hummers biến đổi. Vật liệu nano lai Ag@GO được tổng hợp bằng phương pháp quang hóa. Đầu tiên, 0,0425 g $AgNO_3$ được pha trong 25 ml nước cất để thu được dung dịch nồng độ 10 mM. Tiếp theo, dung dịch được khuấy trộn với 2,5 ml dung dịch GO (1 mg/ml) sử dụng GO được chế tạo ở trên và rung siêu âm trong vòng 10 phút. Hỗn hợp được chiếu tia UV sử dụng đèn UV (12W, 365 nm) và khuấy đều trên máy khuấy từ ở tốc độ 300 vòng/phút trong các khoảng thời gian là 4 giờ, 6 giờ và 8 giờ.

Các kỹ thuật đánh giá đặc trưng vật liệu

Các mẫu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp sau: Phổ hấp thụ UV-Vis đo trên máy DR6000 (Hach) trong vùng bước sóng 250-800 nm. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được đo trên máy IRPrestige-21 spectrometer (Shimadzu) trong vùng có bước sóng từ 400-4000 cm^{-1}. Ảnh chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) được ghi trên máy JEM 1010-JEOL Phổ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) được ghi trên máy nhiễu xạ Rơnghen Advance Bruker D8 X-ray diffractometer, sử dụng nguồn bức xạ CuKα với bước sóng λ = 1,5406 Å, góc quét 2θ thay đổi từ 10-70°. Công thức Scherrer được sử dụng để tính kích thước hạt tinh thể.

$$L = k\lambda/\beta_{1/2}\cos\theta \quad (1)$$

Trong đó λ là bước sóng tia X được sử dụng (1,5406 Å), hệ số k được sử dụng là 0,9 cho các cấu trúc có biên dạng hạt cầu, $\beta_{1/2}$ là độ bán rộng đỉnh nhiễu xạ thu được theo thang 2θ (rad), và θ là vị trí đỉnh nhiễu xạ.

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp so màu được tính bằng các công thức:

$$LOD = 3S/a \quad (2)$$

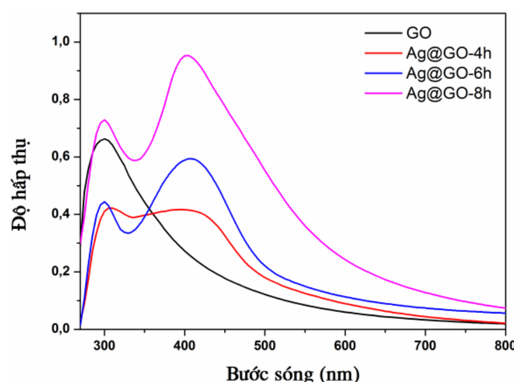
$$LOQ = 10S/a \quad (3)$$

Trong đó S là độ lệch chuẩn của đáp ứng, a là độ dốc đường chuẩn.

Nghiên cứu về cảm biến so màu phát hiện Co(II)

Vật liệu Ag@GO được tiến hành nghiên cứu khả năng phát hiện Co^{2+} trong môi trường nước. Chuẩn bị lần lượt vào các lọ thủy tinh 15 ml một lượng 9,5 ml dung dịch $CoCl_2$ theo các nồng độ Co^{2+} xác định là 0,25, 0,5, 0,75, 1 và 1,25 mM. Thêm vào mỗi lọ thủy tinh 1ml dung dịch Ag@GO-8h đã được chế tạo, hỗn hợp thu được có màu vàng đặc trưng của vật liệu hạt nano bạc và có pH = 6.1 . Tiến hành lắc các lọ trên máy lắc orbital (tốc độ 130v/ph) trong 15 phút, xác định sự thay đổi màu của dung dịch bằng mắt thường và phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis. Độ hấp thụ quang được đo trên máy DR6000 (Hach) trong vùng bước sóng 250 – 800 nm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

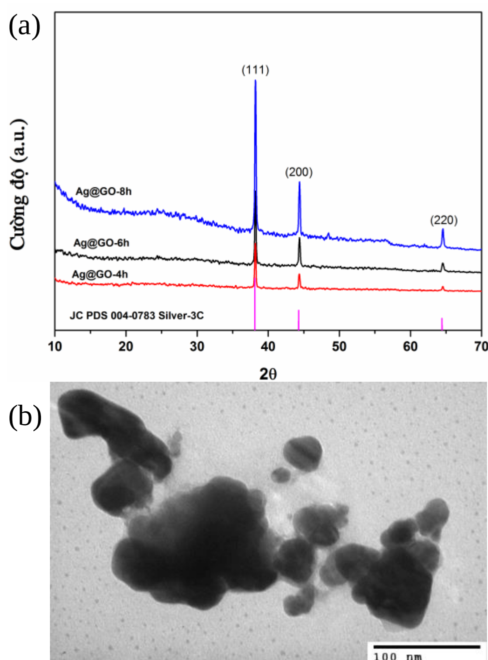


Hình 1: Phổ UV-Vis của GO, Ag@GO ở các thời gian chiếu UV khác nhau.

Sự ảnh hưởng của thời gian chiếu tia UV trong quá trình hình thành Ag@GO được nghiên cứu. Trong quy trình quang khử, thời gian là nhân tố quan trọng quyết định đến sự hình thành hạt nano bạc. Để xác định thời gian phản ứng tối ưu, một vài mốc thời gian đã được lựa chọn (4h, 6h và 8h). Hình 1 thể hiện phổ hấp thụ UV-Vis của các mẫu Ag@GO khi thay đổi thời gian chiếu tia UV với các khoảng thời gian chiếu khác nhau. Có thể thấy rõ ràng trong phổ sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ cực đại tại 405 nm, đặc trưng cho sự tạo thành của hạt nano bạc do hiệu ứng plasmon cộng hưởng bề mặt (SPR) [13]. Sự hình thành hạt nano bạc trong vật liệu càng tăng khi tăng thời gian phản ứng và lượng hạt nano bạc đạt được lớn nhất sau khoảng thời gian là 8h (Hình 1). Bên cạnh đó, phổ UV-Vis còn có sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ ở 300 nm, đặc trưng cho sự dịch chuyển điện tử n-π^* trong liên kết C=O của GO [14]. Có một xu hướng dễ nhận thấy là việc tăng thời gian chiếu tia UV dẫn đến sự suy giảm độ rộng đỉnh đặc trưng của hạt nano bạc. Hình dạng của phổ hấp thụ UV-Vis cũng là một nhân tố rất tốt để xác định phân bố kích thước hạt của hệ hạt nano. Khi kích thước các

hạt tăng và trở nên đồng đều hơn, đỉnh hấp thụ trở nên nhọn hơn với sự giảm độ rộng đỉnh và tăng cường độ đỉnh [15]. Điều này gợi ý rằng mẫu Ag@GO-8h hiện tại có độ đồng đều về kích thước nhất so với các mẫu có thời gian chế tạo ít hơn.

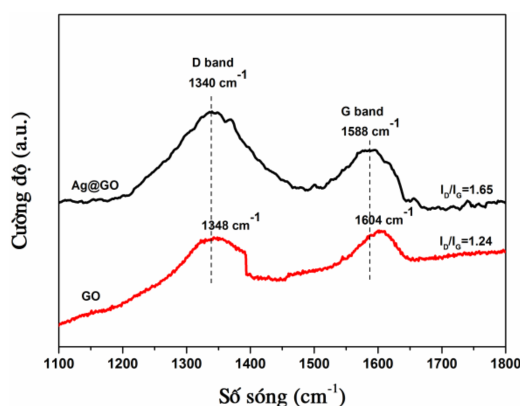
Kết quả phân tích XRD cũng được sử dụng để làm rõ hơn sự hình thành của hạt nano bạc lai hóa với vật liệu GO (Hình 2a). Phổ nhiễu xạ ghi nhận các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể bạc tại 38,56°, 44,72°, 64,69°, lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (111); (200) và (220). Điều này đã chứng tỏ sự hình thành tinh thể bạc trong mẫu. Cường độ các đỉnh nhiễu xạ càng lớn và sắc nét hơn khi tăng thời gian phản ứng, ghi nhận càng nhiều tinh thể nano bạc được tạo ra theo thời gian, bên cạnh đó việc không quan sát thấy đỉnh nhiễu xạ ngoại lai nào chứng tỏ mẫu Ag@GO được chế tạo khá tinh khiết. Sự xê dịch rất nhỏ của vị trí các đỉnh nhiễu xạ của mẫu Ag@GO được chế tạo so với phổ thẻ chuẩn JC PDS 004-0783 của bạc (± 0,13°) minh chứng sự tồn tại sai hỏng ở phân biên hạt nano bạc. Các sai hỏng này có thể đóng vai trò liên kết với các gốc chức của GO, giúp GO bám vào bề mặt hạt nano bạc. Kích thước hạt tinh thể nano bạc được tính toán từ công thức Scherrer là khoảng 39 nm.



Hình 2: (a) Phổ XRD của Ag@GO ở các thời gian chiếu UV khác nhau và (b) Ảnh TEM của mẫu Ag@GO-8h.

Để phân tích rõ hơn về hình thái cấu trúc và sự tạo thành của vật liệu Ag@GO, phép phân tích hình ảnh TEM được sử dụng. Hình 2b thể hiện kết quả phân tích TEM của vật liệu Ag@GO ở khoảng thời gian 8h, qua đó cho thấy các hạt nano bạc được tạo ra có kích thước trung bình trong khoảng 40-50 nm và được bao bọc bởi các tấm GO.

Hình 3 thể hiện phổ Raman của GO và vật liệu nano lai hóa Ag@GO. Đối với mẫu GO có sự xuất hiện của hai đỉnh đặc trưng là đỉnh D (D band) ở 1348 cm^{-1} và đỉnh G (G band) ở 1604 cm^{-1}. Đỉnh D thể hiện cho sự khuyết tật, độ mất trật tự và các rìa của lớp cacbon bởi vì các tạp chất trong mạng và dao động của liên kết sp^3 của nguyên tử cacbon; trong khi đó đỉnh G thể hiện cho độ trật tự của các nguyên tử cacbon trong mạng được liên kết với nhau thông qua liên kết sp^2. Phổ Raman của mẫu Ag@GO cũng có sự có mặt của hai đỉnh tương tự nhưng có sự xê dịch về vị trí đỉnh so với mẫu GO, trong đó đỉnh D band dịch về số sóng là 1340 cm^{-1} và đỉnh G band là 1588 cm^{-1}.

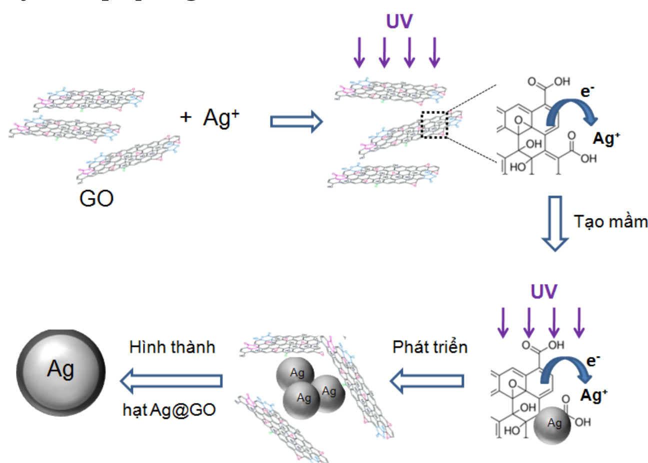


Hình 3: Phổ Raman của GO và Ag@GO.

Thêm vào đó, ta còn quan sát thấy sự thay đổi tỉ lệ về cường độ giữa 2 đỉnh D và G (I_D/I_G) giữa hai mẫu, cụ thể I_D/I_G = 1,24 của GO so với I_D/I_G = 1,65 của Ag@GO. Tỉ lệ I_D/I_G thể hiện mức độ mất trật tự và kích thước trung bình của vùng sp^2. Sự xê dịch vị trí đỉnh của mẫu Ag@GO so với mẫu GO và tỉ lệ I_D/I_G của Ag@GO được tăng lên đã chỉ ra sự gia tăng mức độ mất trật tự và sai hỏng xảy ra trong cấu trúc màng GO của vật liệu Ag@GO, điều này xảy ra do quá trình oxi hóa GO dưới tác dụng của ánh sáng kích thích UV trong phản ứng quang khử.

Dựa vào các kết quả khảo sát trên và một vài công bố khác [9, 16], một cơ chế cho việc hình thành và phát triển của hạt nano bạc cũng như sự tạo thành vật liệu Ag@GO được đề xuất (Hình 4). Có một sự chấp nhận rằng tính huỳnh quang

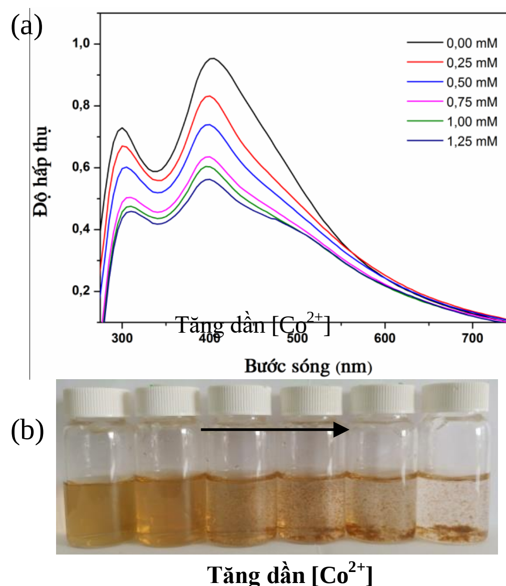
của vật liệu nano cacbon có khả năng khử ion kim loại thông qua cơ chế chuyển tiếp quang - điện tử [17]. Các nhóm chức trên bề mặt GO và đặc tính huỳnh quang của nó đóng vai trò quan trọng trong việc giữ ion Ag^+ trên bề mặt GO thông qua liên kết tĩnh điện, do ion bạc và các nhóm chức có điện tích trái dấu nhau, đồng thời khử Ag^+ bằng cơ chế chuyển tiếp quang – điện tử. Tổng quát lại, dưới tác dụng kích thích của tia UV, GO sẽ bứt điện tử và điện tử này khử Ag^+ về Ag^0 tạo mầm bạc trên bề mặt GO. Các mầm bạc được tạo thành và có xu hướng liên kết với nhau tạo thành đám lớn hơn và hình thành hạt bạc. Các màng GO liên kết với hạt bạc này thông qua liên kết trao đổi điện tử giữa gốc chức của GO và hạt nano kim loại.



Hình 4: Cơ chế tạo thành vật liệu Ag@GO bằng phương pháp quang khử.

Các vật liệu dựa trên hạt nano bạc đã được sử dụng trong phương pháp so màu để phát hiện các ion kim loại nặng nhiễm trong môi trường nước [18-20]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn Co^{2+} để thử nghiệm khả năng phát hiện ion kim loại nặng của vật liệu Ag@GO. Cobalt ở liều lượng nhất định đóng vai trò là một trong những khoáng chất cần thiết cho cơ thể, tuy nhiên việc hấp thụ quá nhiều cobalt (Co^{2+}) thông qua nước uống có thể là nguyên nhân tiềm ẩn gây ung thư, chủ yếu do DNA bị hư hỏng bởi quá trình oxy hóa bởi các ion kim loại.

Kết quả thử nghiệm phương pháp so màu cho thấy có xu hướng rõ ràng về thay đổi màu sắc của dung dịch Ag@GO và sự kết tụ của dung dịch theo nồng độ Co^{2+} thêm vào (Hình 5b). Hình 5a là phổ UV-Vis thể hiện sự suy giảm về cường độ đỉnh đặc trưng SPR ở 405 nm khi có mặt Co^{2+}, bên cạnh đó là sự xuất hiện một "vai" trong phổ ở vùng 500 nm (trùng với đỉnh hấp thụ của Co^{2+}). Sự thay đổi này có thể được giải thích dựa vào cơ chế tương tác tĩnh điện giữa Co^{2+} và vật liệu Ag@GO. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng, GO mang điện tích âm do các nhóm chức trên bề mặt do vậy ion kim loại tích điện dương có thể tương tác với bề mặt GO thông qua lực hút Colomb [22, 23]. Trong trường hợp này, các ion Co^{2+} đã liên kết với bề mặt GO của Ag@GO và làm kết tụ các hạt Ag@GO. Kết quả là hiệu ứng SPR trên vật liệu bị suy giảm và quan sát được dưới dạng suy giảm cường độ đỉnh 405 nm ở phổ UV-Vis (Hình 5a).

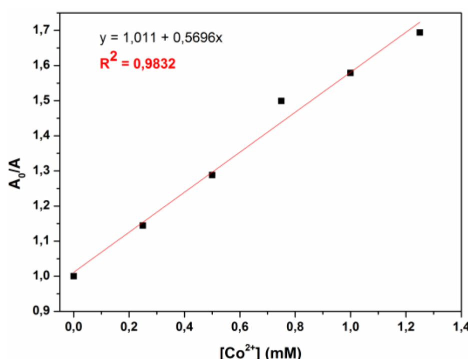


Tăng dần [Co^{2+}]

Hình 5: (a) Sự thay đổi trong phổ UV-Vis của Ag@GO khi có mặt Co^{2+} ở các nồng độ Co^{2+} khác nhau và (b) hình ảnh thực tế của các mẫu trên.

Hình 6 là một đồ thị thể hiện sự tương quan giữa tỉ lệ cường độ đỉnh SPR ở 405 nm của mẫu gốc so với khi có mặt Co^{2+} (A_0/A) liên hệ với nồng độ của Co^{2+} được thêm vào, trong đó

cho thấy đường fit là một hàm của nồng độ Co^{2+}. Đường fit cho thấy độ tuyến tính tốt trong dải nồng độ Co^{2+} của thử nghiệm (0,25-1,25mM) với hệ số tương quan R^2 = 0,9832. Ngưỡng phát hiện (LOD) và ngưỡng định lượng (LOQ) lần lượt được tính toán từ kết quả thực nghiệm trên là 6,9 µM và 22,8 µM. Với những kết quả này cho thấy Ag@GO có thể được xem như là vật liệu tiềm năng để ứng dụng làm cảm biến so màu – nhạy màu.



Hình 6: Đồ thị tuyến tính của tỉ lệ cường độ đỉnh SPR ở 405 nm của mẫu gốc so với khi có mặt Co^{2+} (A_0/A) tương quan với nồng độ của Co^{2+}.

KẾT LUẬN

Một quy trình đơn giản để chế tạo vật liệu nano lai hóa Ag@GO sử dụng quá trình quang khử đã được trình bày. Vật liệu nano lai Ag@GO được chế tạo có các hạt nano bạc với kích thước trung bình từ 40-50 nm và được bao bọc bởi các tấm GO. Với đặc điểm là phổ hấp thụ mạnh ở vùng 405 nm và các tính chất của lớp bọc GO như diện tích bề mặt riêng lớn, có các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt, gợi ý rằng vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong các cảm biến so màu, đáp ứng được nhu cầu phát hiện nhanh và hiệu quả các ion kim loại nặng nhiễm trong nguồn nước.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Quỹ Phát triển KH&CN Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số: 103.02-2018.47.

Tài liệu tham khảo

1. S. Chernousova, M. Epple, Angewandte Chemie International Edition, 52(6), 1636-53 (2013).
2. Q. H. Tran, A. T. Le, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4(3), 033001 (2013).
3. C. Zhang, S. Z. Jiang, Y. Y. Huo, A. H. Liu, S. C Xu, X. Y. Liu, Z. C. Sun, Y. Y. Xu, Z. Li, B. Y. Man, Optics express, 23(19), 24811-21 (2015).
4. M. R. Bindhu, M. Umadevi, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 135, 373-8 (2015).
5. A. Abbaspour, F. Norouz-Sarvestani, A. Noori, N. Soltani, Biosensors and Bioelectronics, 68, 149-55 (2015).
6. A. A. Abd-Elaal, S. M. Tawfik, S. M. Shaban, Applied Surface Science, 342, 144-53 (2015).
7. H. Palza, International journal of molecular sciences, 16(1), 2099-116 (2015).
8. J. Huang, Z. Xie, Z. Xie, S. Luo, L. Xie, L. Huang, Q. Fan, Y. Zhang, S. Wang, T. Zeng, Analytica chimica acta, 913, 121-7 (2016).
9. Y. K. Kim, S. Kim, S. P. Cho, H. Jang, H. Huh, B. H. Hong, D. H. Min, Journal of Materials Chemistry C, 5(38), 10016-22 (2017).
10. K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. C. Neto, Science. 353(6298), aac9439 (2016).
11. T. T. Baby, S. Ramaprabhu, Journal of Materials Chemistry. 21(26), 9702-9 (2011).
12. X. Zhuang, D. Chen, S. Zhang, F. Luan, L. Chen, Microchimica Acta. 185(3), 166 (2018).
13. A. Moores, F. Goettmann, New Journal of Chemistry, 30(8), 1121-32 (2006).
14. J. Shang, L. Ma, J. Li, W. Ai, T. Yu, G. G. Gurzadyan, Scientific reports, 2, 792 (2012).
15. R. Desai, V. Mankad, S. K. Gupta, P. K. Jha, Nanoscience and Nanotechnology Letters, 4(1), 30-4 (2012).
16. P. Kumar, K. S. Subrahmanyam, C. N. Rao, International Journal of Nanoscience, 10(04n05), 559-66 (2011).
17. H. Choi, S. J. Ko, Y. Choi, P. Joo, T. Kim, B. R. Lee, J. W. Jung, H. J. Choi, M. Cha, J. R. Jeong, I. W. Hwang, Nature Photonics, 7(9), 732 (2013).
18. S. Chen, X. Hai, X. W. Chen, J. H. Wang, Analytical chemistry, 86(13), 6689-94 (2014).
19. A. Jeevika, D. R. Shankaran, Materials Research Bulletin, 83, 48-55 (2016).
20. M. Elavarasi, A. Rajeshwari, S. A Alex, D. N Kumar, N. Chandrasekaran, A. Mukherjee, Analytical Methods, 6(14), 5161-7 (2014).
21. L. O. Simonsen, H. Harbak, P. Bennekou, Science of the Total Environment, 432, 210-5 (2012).
22. G. Zhao, J. Li, X. Ren, C. Chen, X. Wang, Environmental science & technology, 45(24), 10454-62 (2011).
23. M. Liu, C. Chen, J. Hu, X. Wu, X. Wang, The Journal of Physical Chemistry C, 115(51), 25234-40 (2011).

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO PHÁT QUANG CHUYỂN ĐỔI NGƯỢC $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}@ $NaYF_4$ ỨNG DỤNG CHO Y SINH

Hà Thị Phượng[1,2,3], Trần Thu Hương[1,2]* Lê Thị Vinh[4], Hoàng Thị Khuyên[1,2], Lê Đắc Tuyên[5] và Lê Quốc Minh[1,2,6]

[1] Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.
[2] Học Viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.
[3] Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Y Hà Nội, số 1 Tôn Thất Tùng, Hà Nội.
[4] Bộ môn Hóa học, Trường Đại học Mỏ địa chất, 18 Phố Viên, Tôn Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.
[5] Bộ môn Vật lý, Trường Đại học Mỏ địa chất, 18 Phố Viên, Tôn Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.
[6] Trường Đại học Duy Tân, K7/25 Quang Trung, Đà Nẵng, Việt Nam.

*Email: tthuongims@gmail.com

Tóm tắt:

Gần đây, việc sử dụng vật liệu nano phát quang tạo công cụ đánh dấu huỳnh quang (fluorescent labelling) nhằm ứng dụng trong y sinh học đạt hiệu quả cao và đang được quan tâm nghiên cứu. Trong các loại vật liệu nano phát quang, vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm, đặc biệt, là loại vật liệu nano $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} rất có tiềm năng do chúng có cường độ phát quang ổn định, bền và dễ tương thích sinh học. Ngoài ra chúng còn có hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược, trong đó ánh sáng vùng hồng ngoại gần kích thích ít bị các mô hấp thụ nên có thể xuyên sâu vào cơ thể tạo điều kiện cho chẩn đoán và chữa trị bệnh nan y đặc biệt là ung thư rất hiệu quả. Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả về nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó vật liệu này được bọc lớp $NaYF_4$. Cấu trúc, hình thái học của các vật liệu nano được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, FESEM. Tính chất quang của vật liệu được khảo sát thông qua phổ huỳnh quang. Các kết quả bước đầu cho thấy vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ có dạng thanh với chiều dài khoảng 200-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm, có hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược có thể ứng dụng làm tác nhân đánh dấu huỳnh quang nhận dạng tế bào.

Từ khóa*:* Phát quang chuyển đổi ngược, $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}, phương pháp thủy nhiệt.

GIỚI THIỆU

Vật liệu nano phát quang chứa đất hiếm trở ngày càng được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu, đặc biệt vật liệu nano chứa ion đất hiếm phát quang chuyển đổi ngược [1-5]. Khi kích thích vật liệu này bằng ánh sáng hồng ngoại sẽ thu được phát xạ trong vùng khả kiến nên chúng đã trở thành một trong những đối tượng nghiên cứu mới và được công nhận trong nhiều lĩnh vực từ chăm sóc sức khỏe đến an ninh, năng lượng [6,7].

Với ứng dụng chăm sóc sức khỏe, các vật liệu nano phát quang chuyển đổi ngược có hai ưu thế cơ bản so với vật liệu phát quang thông thường. Trước hết, việc dùng nguồn kích thích hồng ngoại giúp giảm thiểu tối đa khả năng tự phát quang của đối tượng và nâng cao độ tương phản của các vi hình ảnh. Hơn nữa, ánh sáng hồng ngoại thân thiện với cơ thể người, không gây biến đổi tế bào, có thể xuyên được vài milimet vào mô người nên sẽ tác dụng sâu hơn vào vùng tổn thương.

Ở Việt Nam, tuy chỉ mới tiếp cận với công nghệ nano nhưng cũng đã có những bước chuyển quan trọng, tạo ra sức hút mới đối với các nhà khoa học. Một số nhóm nghiên cứu cũng đã tập trung nghiên cứu hệ vật liệu phát quang chuyển đổi ngược $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} và có một số kết quả nghiên cứu ứng dụng trong ngành năng lượng [8,9]. Sự kết hợp của công nghệ nano và sinh học cho phép ứng dụng các vật liệu huỳnh quang kích thước nano vào mục đích dò tìm, phát hiện các phân tử sinh học ứng dụng trong các bộ cảm biến và ảnh y sinh. Tuy nhiên để ứng dụng vật liệu này trong y sinh cần phải tăng cường cường độ phát quang của vật liệu.

Trong bài báo này chúng tôi trình bày một số kết quả về nghiên cứu tính chất quang của vật liệu nano $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} được bọc $NaYF_4$ nhằm tăng cường tính chất quang của vật liệu. Vật liệu có dạng thanh dài khoảng 200 đến 600 nm,

đường kính khoảng 100 đến 200 nm có khả năng phát quang cao. Cấu trúc, hình thái học của các thanh nano được xác định bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X, FESEM, tương ứng. Tính chất quang được khảo sát thông qua phép đo phổ huỳnh quang. Các kết quả bước đầu cho thấy vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ phát quang mạnh có triển vọng ứng dụng trong y sinh.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Vật liệu nano phát quang chuyển đổi ngược $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Để tổng hợp các vật liệu nano này chúng tôi sử dụng các hóa chất tinh khiết như: $Y(NO_3)_3.6H_2O$ (Sigma, 99,9%) $Yb(NO_3)_3.5H_2O$ (Sigma, 99,9%), $Er(NO_3)_3.5H_2O$ (Sigma, 99,9%), NH_4F (Merk, 99,9%), polyethylene glycol PEG 20000, ethylene glycol EG, Ethanol (Merk), nước khử ion.

Phương pháp chuẩn bị mẫu

Tổng hợp vật liệu nano $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} như sau:

Trước tiên, pha hỗn hợp dung dịch gồm các tiền chất đất hiếm: $Y(NO_3)_3.6H_2O$ 0,05M, $Yb(NO_3)_3.5H_2O$ 0,05M, và $Er(NO_3)_3.5H_2O$ 0,0025M với tỉ lệ mol Y^{3+}: Yb^{3+}: Er^{3+} là : 79,5:20:0,5. Khuấy đều trong 15 phút thu được dung dịch A. Cho từ từ dung dịch NaOH và ethanol vào dung dịch A và tiếp tục khuấy 120 phút thu được dung dịch B.

Nhỏ từ từ dung dịch NaF 0,75M vào dung dịch B được dung dịch C. Cho từ từ dung dịch NaOH và polyethylene glycol – PEG 20 000 vào dung dịch A Dung dịch C sau khi khuấy 120 phút được cho vào bình autoclave ở 180°C-200°C trong 10-24 giờ. Sản phẩm thu được đem li tâm, lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion, sấy ở 70^0C trong 10-60 giờ.

Bọc vật liệu chuyển đổi ngược: ($NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}) bằng $NaYF_4$

Quá trình bọc vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} bằng $NaYF_4$ như sau:

* Chuẩn bị 3 dung dịch:

- Dung dịch 1: Cho 3 ml NaOH 0,375M cùng với 12 ml H_2O thực hiện khuấy từ 10 phút.

- Dung dịch 2: Cho 17,5 ml C_2H_5OH cùng với 1 ml EG và 11,85 ml Y^{3+}, sau đó khuấy từ trong 30 phút.

- Dung dịch 3: Cho 5 mg $NaYF_4$:Er^{3+}, Yb^{3+} phân tán trong 5 ml C_2H_5OH, lắc 10 phút.

Sau khi pha được 3 dung dịch trên, vật liệu $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} được bọc $NaYF_4$ như sau:

- Cho dung dịch 1 vào dung dịch 2, khuấy từ 10 phút được dung dịch A.

- Nhỏ từ từ dung dịch 3 vào dung dịch A, khuấy từ tiếp 30 phút được dung dịch B.

- Nhỏ từ từ 12 ml NaF vào dung dịch B, khuấy từ 30 phút được dung dịch C.

- Tăng nhiệt độ dung dịch C lên 100 °C và tiếp tục khuấy từ trong 3 giờ-5 giờ thu được dung dịch D.

- Để nguội dung dịch D về nhiệt độ phòng rồi đem rửa và ly tâm. Sản phẩm thu được đem sấy ở 60 °C trong 24 giờ thu được sản phẩm dạng bột.

Phương pháp nghiên cứu

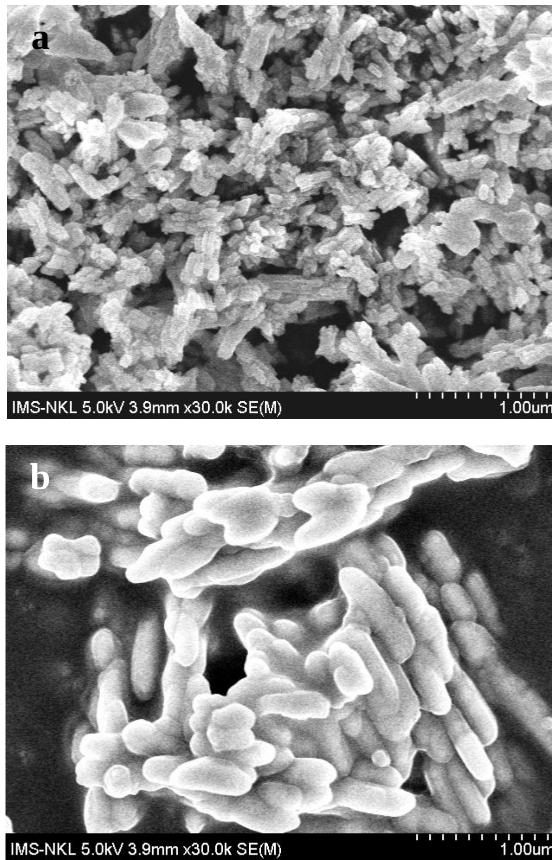
Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường (FESEM, Hitachi - field emission scanning electron microscopy). Cấu trúc của vật liệu được xác định trên hệ đo nhiễu xạ tia X (Siemens D5000 với λ = 1.5406 Å trong khoảng $10^0 \leq \theta \leq 80^0$). Phổ huỳnh quang của vật liệu được đo trên hệ đo phổ kế phân giải cao -Model: IHR 550 với bước sóng kích thích 980 nm thuộc Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái học của vật liệu

Hình thái học của các mẫu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát trường. Hình 1 trình bày ảnh FESEM của mẫu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} và $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ được ủ ở 190°C, 24 giờ. Kết quả ảnh FESEM cho thấy, đối với mẫu $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} (Hình 1a) vật liệu có hình dạng thanh với chiều dài khoảng 100 nm-500 nm, đường kính khoảng 100 đến 150 nm và không bị kết dính. Với sự có mặt của $NaYF_4$, (Hình 1b) vật liệu vẫn có dạng thanh với kích thước lớn hơn với chiều dài khoảng 200 nm-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm. Điều đó chứng tỏ sự có mặt của lớp bọc $NaYF_4$ làm tăng kích thước vật liệu khoảng 50 nm - 100 nm và không làm thay đổi hình thái học của vật liệu. Kết quả chụp FESEM cho thấy, các vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} sau khi bọc lớp $NaYF_4$ đều có

dạng thanh và có chiều dài khoảng 200 nm-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm.



Hình 1: Ảnh FESEM của mẫu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} (1a) và $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ (1b) được ủ ở 190^{o}C, 24 giờ.

Cấu trúc của vật liệu

Phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X.

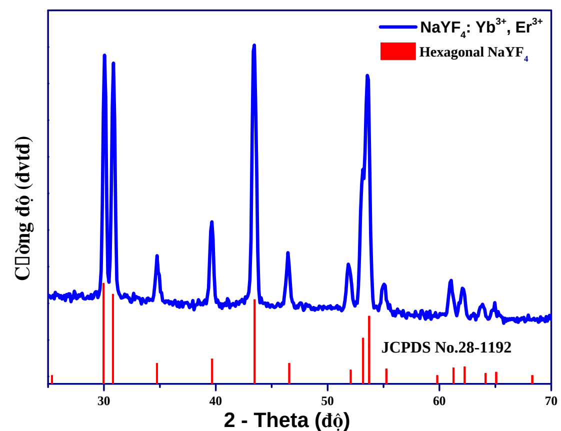
Hình 2 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} được ủ ở 190°C, 24 giờ. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ: 17,1° ; 29,9°; 30,8°; 34,7°; 43,5°; 46,5°; 53,2°; 55,3°; 62,3°; 71,03° và 86,7°. Đối chiếu với thẻ chuẩn JCPDS số 28-1192 của tinh thể β -$NaYF_4$ (hexagonal) trong thư viện ICDD cho thấy, vị trí các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với thẻ chuẩn và tương ứng với các họ mặt phẳng mạng (hkl): (100), (101), (200), (201), (210), (300), (211), (102), (220), (311), (321). Do đó, vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}có cấu trúc pha hexagonal β -$NaYF_4$. Kiểu mạng hexagonal β -$NaYF_4$ với các hằng số mạng a = 5,960 Å, c = 3,510 Å và V = 107,98 Å^3. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ của pha β -$NaYF_4$ không quan sát thấy các đỉnh lạ ở giản đồ XRD của mẫu. Các đỉnh nhiễu xạ sắc nét trong giản đồ cho thấy các mẫu đã được kết tinh. Mặt khác, hằng số mạng tinh thể và thể tích ô mạng của mẫu vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt được tính toán bằng phần mềm Celref.

Bảng 1: Các đặc trưng cấu trúc mạng tinh thể β-$NaYF_4$ của vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt.

Mẫu	$NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+}	JCPDS 28-1192
a (Å)	5,968	5,960
c (Å)	3,517	3,510
V (Å^3)	108,499	107,980

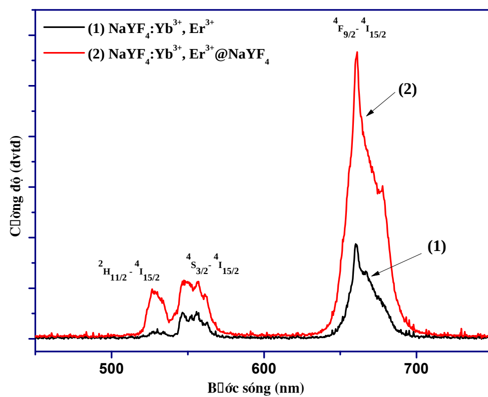
Bảng 1 trình bày kết quả tính toán hằng số mạng tinh thể a và thể tích ô mạng V của mẫu vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} có cấu trúc β-$NaYF_4$ bằng phần mềm Celref từ giản đồ XRD (Hình 2). Kết quả cho thấy, hằng số mạng tinh thể a và thể tích ô mạng V của vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} trên có giá trị gần với giá trị trong thẻ chuẩn JCPDS 28-1192.

Như vậy, kết quả trên giản đồ XRD của mẫu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} phù hợp với kết quả trên thẻ chuẩn JCPDS số 00-028-1192. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ của pha β -$NaYF_4$ trên giản đồ XDR của mẫu không quan sát thấy đỉnh lạ. Điều này cho thấy, các mẫu được kết tinh và tinh khiết.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} được ủ ở 190^{o}C, 24 giờ.

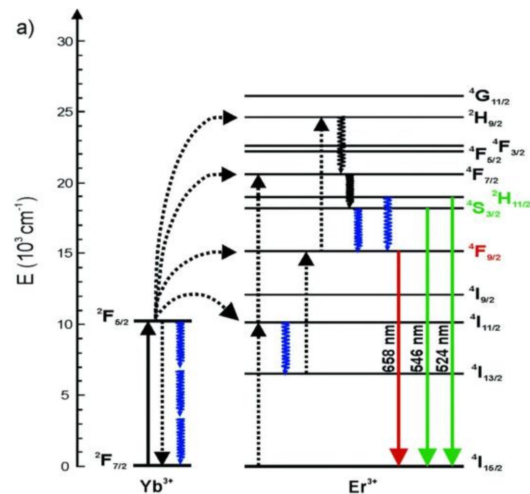
Kết quả đo phổ huỳnh quang



Hình 3: Phổ huỳnh quang của vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} trước và sau khi bọc vỏ: $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} (1) và $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ (2) được ủ ở 190^{o}C, 24 giờ tại λ_{ex} = 980 nm.

Yêu cầu của vật liệu dùng để ứng dụng trong đánh dấu huỳnh quang y sinh là vật liệu phải phát quang có kích thước nano. Kết hợp các nghiên cứu về hình thái học, cấu trúc của vật liệu chúng tôi tiến hành khảo sát tính chất phát quang của các vật liệu $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} trước và sau khi bọc vỏ: $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} (1) và $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ (2) được ủ ở 190^{o}C, 24 giờ được thể hiện trên Hình 3. Kết quả phổ huỳnh quang cho thấy, khi kích thích tại λ_{ex} = 980 nm, các mẫu đều phát xạ bước sóng từ 510 – 570 nm và 630 - 680 nm ứng với các chuyển dời $^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (đỉnh 520 nm); $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (đỉnh 550 nm) và $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (đỉnh 650 nm) đặc trưng của ion Er^{3+}. Các vật liệu đều phát quang đỏ khi kích thích tại bước sóng 980 nm. Đối với vật liệu bọc, cường độ phát quang cao hơn vật liệu chưa bọc gấp 2 lần.

Quá trình phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} trong đó Yb^{3+} là yếu tố tăng nhạy (sensitizer), Er^{3+} là yếu tố kích hoạt (activator) được thể hiện trên Hình 4 [10] và được mô tả như sau: Sau khi hấp thụ năng lượng kích thích vùng hồng ngoại, ion Yb^{3+} sẽ chuyển từ trạng thái cơ bản $^2F_{7/2}$ lên trạng thái $^2F_{5/2}$ và truyền năng lượng cho ion Er^{3+} ở mức $^4I_{11/2}$. Ở mức $^4I_{11/2}$, ion Er^{3+} đồng thời hấp thụ hai loại năng lượng (của chính nguồn bơm và của ion Yb^{3+}) và chuyển lên mức $^4F_{7/2}$, sau đó hồi phục không phát xạ và hồi phục phát xạ về các mức năng lượng thấp hơn (giống trường hợp của Er^{3+}). Quá trình truyền năng lượng từ Yb^{3+} (trạng thái $^2F_{5/2}$) về Er^{3+} (trạng thái $^4I_{11/2}$) phụ thuộc vào nồng độ ion donor (Yb^{3+}) và ion acceptor (Er^{3+}). Thực nghiệm cho thấy, khi tăng nồng độ donor thì tỉ số cường độ phát xạ vùng màu xanh lá cây/màu đỏ sẽ giảm và điều này cũng phù hợp với một số nghiên cứu đã được công bố [11-14]. Sau khi hồi phục không phát xạ về mức $^4I_{9/2}$, điện tử có thể tiếp tục hấp thụ năng lượng kích thích và chuyển lên mức $^4G_{11/2}$ mới hồi phục không phát xạ về các mức có năng lượng thấp hơn và cuối cùng là phát xạ từ các mức $^2H_{9/2}$, $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ và $^4F_{9/2}$ về mức cơ bản $^4I_{15/2}$. Như vậy có thể thấy, từ các kết quả thu được mẫu $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} với tỉ lệ mol Y^{3+}: Yb^{3+}: Er^{3+} là : 79,5:20:0,5 có phát xạ vùng màu đỏ.



Hình 4. Sơ đồ năng lượng và các quá trình bức xạ, không bức xạ của vật liệu pha tạp Yb^{3+}, Er^{3+}.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã tổng hợp thành công tổng hợp vật liệu phát quang chuyển đổi ngược $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} sử dụng phương pháp thủy nhiệt. Đã tiến hành bọc vật liệu $NaYF_4$:Yb^{3+}, Er^{3+} bằng $NaYF_4$. Vật liệu nano $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ có dạng thanh với chiều dài khoảng 200-600 nm, đường kính khoảng 100 đến 200 nm. Vật liệu có cấu trúc pha hexagonal β -$NaYF_4$. Các vật liệu nano không bọc và bọc $NaYF_4$ đều có hiệu ứng phát quang chuyển đổi ngược vùng màu đỏ. Sau khi bọc $NaYF_4$ cường độ huỳnh quang tăng lên gấp 2 lần. Sản phẩm vật liệu nano $NaYF_4$: Yb^{3+}, Er^{3+} @$NaYF_4$ sau khi bọc $NaYF_4$ đã làm tăng khả năng phát quang chuyển đổi ngược của vật liệu tạo tiền đề ứng dụng trong y sinh.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ kinh phí nghiên cứu từ Đề tài mã số 103.03-2017.66 thuộc Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED). Ngoài ra, các tác giả xin chân

thành cảm ơn sự hỗ trợ của Phòng thí nghiệm Quang Hoá Điện tử, Phòng thí nghiệm trọng điểm quốc gia về Vật liệu và linh kiện điện tử, Viện Khoa học Vật liệu đã tạo điều kiện tốt để thực hiện công trình này.

Tài liệu tham khảo

1. W. Zheng, P. Huang, D. Tu, E. Ma, H. Zhuab, and X. Chen, Chem. Soc. Rev, 44, pp. 1379-1415 (2015).

2. P. Du, L. Luo, and J.S. Yu, RSC Adv, 6, pp. 94539-94546 (2016).

3. J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, and F. Li, Chem. Rev, 115, pp. 395-465 (2015).

4. D. Vennerberg and Z. Lin, Sci. Advan. Mater, 3, pp. 26-40 (2011).

5. A.B. Chinen, C.M. Guan, J.R. Ferrer, S.N. Barnaby, T.J. Merkel, and C.A. Mirkin, Nanoparticle Probes for the Detection of Cancer Biomarkers, Cells, and Tissues by Fluorescence. Chem Rev, 115(19), pp. 10530-10574 (2015).

6. G. Chen, H. Ågren, T.Y. Ohulchanskyya, and P.N. Prasad, Chem. Soc. Rev, 44, pp. 1680-1713 (2015).

7. Y. Ma, M. Chen, M. Li, Materials Letters 139, 22–25 (2015).

8. K. Giang, L. Marciniak, D. Hreniak, T. K. Anh, and L. Q. Minh, Journal of Electronic Materials, 45(10), 4790-4795 (2016).

9. N. Vu, L. Q. Duong, N. D. Van, and T. K. Anh, Proceedings of IWNA 2011, November 10-12, 2011, Vung Tau, Vietnam. NMD-P184, pp 804-806 (2011).

10. R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, R. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U.R. Genger, M. Schäferlinga, and T. Soukkaa, Nanoscale, 7, pp. 11746-11757 (2015).

11. M.V. DaCosta, S. Doughan, Y. Han, and U.J. Krull, Anal. Chim. Acta, 832, pp. 1-33 (2014).

12. X. Wang, T. Xu, Y. Bua, and X. Yan, RSC Adv, 6, pp. 22845-22851 2016.

13. C. Homann, L. Krukewitt, F. Frenzel, B. Grauel, C. Würth, U. Resch-Genger, and M. Haase, Angewandte Chemie International Edition, 57(28), pp. 8765-8769 (2018).

14. L. T. K. Giang, T. K. Anh, N. T. Binh, L. Q. Minh, IWAMSN2010 - Hanoi, Vietnam, pp. 101 (2010).

ẢNH HƯỞNG CỦA TỈ LỆ Si/Ge LÊN TỐC ĐỘ TÁI HỢP CỦA CÁC HẠT TẢI ĐIỆN TRONG TINH THỂ NANO SiGe

Ngô Ngọc Hà[1]*, Nguyễn Đức Dũng[2]

[1]Phòng thí nghiệm Quang điện tử, Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS),
Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (HUST), Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội;
[2]Phòng thí nghiệm Hiển vi điện tử, Viện Tiên tiến về Khoa học và Công nghệ (AIST),
Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội (HUST), Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội;

*Email: ha.ngongoc@itims.edu.vn

Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày nghiên cứu về sự hồi phục của các hạt tải nóng bằng phương pháp bơm dò. Hai mẫu nano tin thể hợp kim $Si_{1-x}Ge_x$ với thành phần x = 0,2 và 0,4 được chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ ca-tốt từ 3 bia độc lập gồm Si, Ge, và SiO_2. Thành phần của hợp kim được điều khiển thông qua tốc độ phún xạ của vật liệu trên mỗi bia. Các khảo sát hình thái cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử, hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao đã khẳng định được sự hình thành của các cấu trúc nano hợp kim SiGe đơn pha, cấu trúc kim cương. Kích thước trung bình của các hạt nano thay đổi từ 2-10 nm phụ thuộc vào nhiệt độ xử lý và thành phần. Sự hồi phục của các hạt tải điện sinh ra từ chùm laze bơm được theo dõi bằng chùm dò có độ rộng xung khoảng 150 fs. Dải bước sóng của chùm dò được lựa chọn trong khoảng 900 – 1300 nm (0,9 – 1,4 eV), được điều khiển tới mẫu với thời gian trễ trong khoảng từ 0 – 3500 ps. Kết quả cho thấy quá trình hồi phục của các hạt tải điện là tổng hợp của nhiều quá trình. Phần lớn các hạt tải điện sinh ra sau chùm bơm bị suy giảm trong khoảng thời gian vài ps. Một phần nhỏ của sự suy giảm xảy ra một cách chậm hơn trong khoảng thời gian vài ns. Sự gia tăng thành phần của Ge trong hợp kim trì hoãn sự hồi phục của các hạt tải trong khung thời gian chậm này.

Từ khóa*:* Nano SiGe, đơn pha, hồi phục, bơm dò, khuyết tật

GIỚI THIỆU

Nghiên cứu đặc trưng của các vật liệu nano tinh thể hợp kim SiGe được quan tâm bởi nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới trong những năm gần đây bởi tiềm năng ứng dụng của loại vật liệu này là rất phong phú [1]–[8]. Có thể liệt các ứng dụng cụ thể ở đây như chip bán dẫn tốc độ cao, linh kiện bán dẫn quang điện tử và pin mặt trời. Tương tự như nhiều loại chất bán dẫn khác, tính chất vật lý của vật liệu nano tinh thể hợp kim SiGe phụ thuộc vào kích thước, độ kết tinh và tỉ phần của vật liệu. Việc nghiên cứu các tính chất vật lý của vật liệu SiGe có tính cấp thiết, khoa học và thực tiễn cao, nhằm phát huy được những đặc trưng tốt của vật liệu cho các ứng dụng cụ thể.

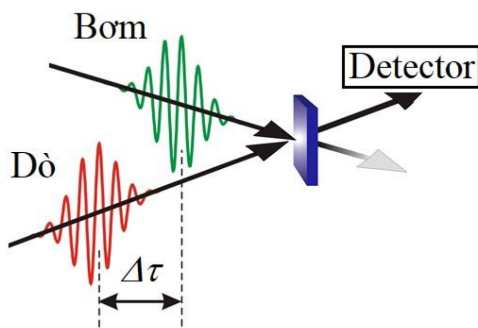
Trong các nghiên cứu gần đây [9]–[11], chúng tôi đã chỉ ra rằng, bằng phương pháp nhiễu xạ điện tử trong hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao, nhiễu xạ tia X, tán xạ Raman và mô phỏng lý thuyết đã khẳng định được sự hình thành của các cấu trúc nano hợp kim SiGe đơn pha, cấu trúc kim cương. Kích thước trung bình của các hạt nano thay đổi phụ thuộc vào nhiệt độ xử lý và thành phần. Hằng số mạng của các nano hợp kim thay đổi từ Si tới Ge, tăng theo thành phần của Ge. Sự hồi phục của hạt tải điện sinh ra từ chùm laze bơm cho thấy phần lớn các hạt tải điện sinh ra sau chùm bơm bị suy giảm trong khoảng thời gian vài ps. Chúng tôi đã chỉ ra rằng, một trong những nguyên nhân chính là các sai hỏng tại biên hạt của nano hợp kim SiGe. Năng lượng ion hóa của các tâm sai hỏng này khoảng 1 eV và không thay đổi theo kích thước và thành phần vật liệu.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành khảo sát các sự phụ thuộc của thời gian sống của các hạt tải trên hai hệ vật liệu có thành phần Ge khác nhau. Kết quả cũng cho thấy quá trình hồi phục của các hạt tải điện là tổng hợp của nhiều quá trình tương tự như các kết quả trong nghiên cứu trước đây [9]. Phần lớn các hạt tải điện sinh ra sau chùm bơm bị suy giảm trong khoảng thời gian cực ngắn. Một phần nhỏ của sự suy giảm xảy ra một cách chậm hơn và bị ảnh hưởng của thành phần Ge trong hợp kim.

THỰC NGHIỆM

Hai hệ mẫu nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0,2; 0,4) trong nghiên cứu này được chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ. Các vật liệu nguồn gồm Si, Ge và SiO_2 được bốc bay trên đế quartz phẳng

sử dụng hệ đồng phún xạ AJA ATC Orion. Trong suốt quá trình phún xạ, đế quartz được làm mát bằng nước và được quay đều với vận tốc khoảng 5-10 vòng một phút, trong điều kiện môi trường khí Argon có áp suất 3 mTorr. Khoảng cách giữa nguồn và đế quartz được giữ khoảng 10 cm. Áp suất chân không cơ sở đạt đến dưới 5 × 10^{-7} Torr. Độ dày màng phún xạ khoảng 750 nm và thành phần phún xạ được ước tính dựa trên tốc độ phún xạ độc lập trên các bia. Sau quá trình phún xạ, mẫu được ủ tại nhiệt độ 800 °C trong môi trường khí N_2 với thời gian 30 phút. Chi tiết của quá trình chế tạo mẫu này cũng có thể tham khảo tại [10]. Để tiện theo dõi, hai hệ mẫu trong bài báo này được chúng tôi kí hiệu hệ mẫu tương ứng là: Si8Ge2T800 và Si6Ge4T800.

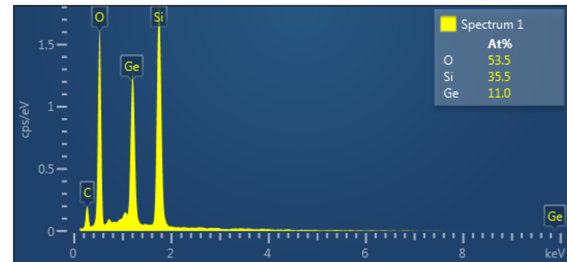


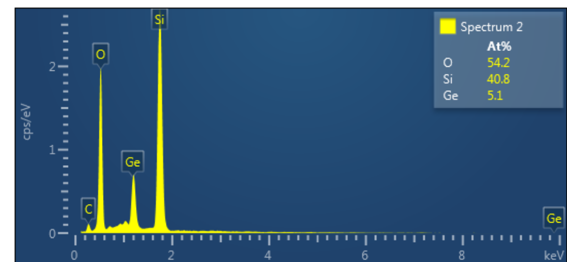
Hình 1: Sơ đồ minh họa quá trình bơm dò để xác định thời gian sống của các hạt tải điện sinh ra sau quá trình bơm.

Thành phần của vật liệu được kiểm tra bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Quá trình hồi phục của các hạt tải điện sinh ra từ chùm laze bơm được theo dõi bằng chùm dò có độ rộng xung khoảng 150 fs. Dải bước sóng của chùm dò được lựa chọn trong khoảng rộng 900 – 1300 nm (0.9 – 1.4 eV). Chùm dò được điều khiển tới mẫu với thời gian trễ $\Delta\tau$ so với chùm bơm trong khoảng từ 0 – 3500 ps bằng sự gia tăng của quang lộ thông qua các gương phản xạ. Phương pháp này cũng được mô tả trong tài liệu tham khảo [9], trong đó ảnh hưởng của quá trình hấp thụ tuyến tính được loại trừ bằng phép tính toán độ hấp thụ của mẫu khi chỉ có chùm dò (hấp thụ tuyến tính) và khi có cả chùm bơm và chùm dò (hấp thụ cảm ứng và tuyến tính).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sau khi được ủ nhiệt, nano tinh thể hợp kim SiGe tạo thành trên nền vật liệu vô định hình SiO_2. Kích thước của các nano tinh thể SiGe tăng nhẹ theo thành phần Ge và đã được nghiên cứu khá chi tiết thông qua giản đồ nhiễu xạ X ở nhiệt độ phòng [10]. Kết quả cho thấy cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC) đơn pha vật liệu SiGe đã hình thành. Hằng số mạng của hợp kim tăng nhẹ giữa hai hệ mẫu Si8Ge2T800 và Si6Ge4T800. Kích thước trung bình của các tinh thể nano được xác định theo công thức Debye - Scherrer với hệ số hình dạng là 0,9 cho tinh thể dạng cầu. Kết quả đã cho thấy nano tinh thể SiGe nằm trong khoảng 5 nm [10].





Hình 2: Phổ tán xạ năng lượng tia X của hai hệ mẫu nghiên cứu Si6Ge4T800 (*hình trên*) và Si8Ge2T800 (*hình dưới*).

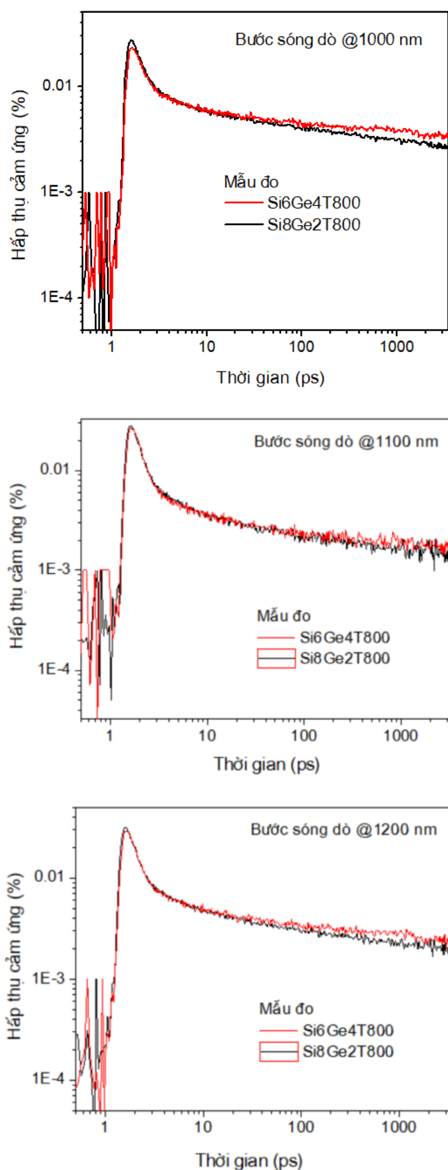
Thành phần của vật liệu được kiểm tra bằng phương pháp phổ EDX, được trình bày trong hình 2. Spectrum 1 tương tứng với phổ EDX của mẫu Si6Ge4T800 và Spectrum 2 tương tứng với phổ EDX của mẫu Si8Ge2T800. Kết quả cho thấy có sự gia tăng về tỉ phần giữa Si và Ge đo được phù hợp thành phần biểu thị, với Si/Ge ~ 8/2 và 6/4. Các kết quả này được tổng hợp và trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần của Si, Ge và O của các mẫu Si8Ge2T800 và Si6Ge4T800 sau khi ủ ở nhiệt độ 800 °C trong môi trường khí N_2 với thời gian ủ là 30 phút

Mẫu	Si	Ge	O
Si8Ge2T800	40.8	5.1	54.2
Si6Ge4T800	35.5	11.0	53.5

Sự thay đổi nhẹ của thành phần đo được và thành phần biểu thị trong công thức có thể bị

ảnh hưởng một phần bởi quá trình tái bốc bay của Ge và Si tại nhiệt độ 800 °C. Quá trình tái bốc bay này tăng nhanh khi nhiệt độ ủ tăng và có thể quan sát bằng mắt thường, biểu thị bởi sự mờ đi của lớp vật liệu phún xạ sau khi kết thúc quá trình nung ủ. Nhiệt độ càng cao, quá trình mờ đi của lớp phún xạ càng tăng. Hơn nữa, quan sát thấy có một sự gia tăng nhẹ của thành phần oxy khi so sánh với các kết quả đo EDX với các mẫu vừa bốc bay [10]. Điều này hoàn toàn hợp lý bởi quá trình oxy hóa tiếp tục diễn ra đặc biệt trong quá trình ủ mẫu tại nhiệt độ cao. Trong nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ tiến hành phép đo thời gian sống của các hạt tải điện bằng phương pháp bơm dò.



Hình 3: Phổ hấp thụ cảm ứng của hai mẫu Si8Ge2T800 và Si6Ge4T800 với năng lượng chùm dò có bước sóng 1000 nm, 1100 nm và 1200 nm.

Hình 3 trình bày quá trình hồi phục của các hạt tải điện thông qua sự hấp thụ cảm ứng trong hai mẫu Si8Ge2T800 và Si6Ge4T800 với năng lượng chùm dò có bước sóng 1000 nm (~1,24 eV), 1100 nm (~1,12 eV) và 1200 nm (~1,03 eV). Chùm photon bơm có bước sóng 340nm (~3,6 eV). Kết quả cho thấy tất cả các quá trình hồi phục của các hạt tải điện sinh ra trong quá trình kích thích quang học suy giảm theo hàm mũ với 3 thành thời gian sống khác nhau, tương ứng với các quá trình vật lý khác nhau bao gồm các quá trình hồi phục Auger, quá trình bẫy hạt tải điện và quá trình hồi phục của các cặp điện tử lỗ trống thông thường. Kết quả tương tự cũng đã được quan sát và báo cáo trong công trình công bố gần đây của chúng tôi [9]. Quá trình suy giảm nhanh trong khoảng thời gian ps có được từ sự tái hợp Auger của nhiều exciton và các khuyết tật trong vật liệu. Các khuyết tật này rất phổ biến trong các vật liệu cấu trúc nano, đặc biệt là hệ hợp kim SiGe khi mà giá trị hằng số mạng giữa Si và Ge có sự khác biệt khoảng 4%. Tuy nhiên, các kết quả trong nghiên cứu gần đây [9] đã chỉ ra khuyết tật đóng vai trò trong sự suy giảm này nằm ở biên hạt SiGe và mạng nền SiO_2. Năng lượng ion hóa của các hạt tải điện nằm trong tâm bẫy này đã được xác định có giá trị khoảng 1 eV.

Điều thú vị ở đây chính là thành phần suy giảm dài với thời gian sống được xác định ~ 15-20 ns cho cả 3 bước sóng dò khác nhau. Các nghiên cứu trước đây của nhiều nhóm tác giả trên nhiều hệ vật liệu khác nhau [9], [12], [13] đều đưa ra nhận định chung cho thành phần phân rã chậm có nguồn gốc từ sự hồi phục của các cặp điện tử lỗ trống hoặc các exciton cuối cùng còn lại trong các tinh thể nano riêng lẻ. Có thể quan sát thấy ở đây có sự khác biệt về thời gian hồi phục của hai hệ vật liệu. Chúng ta có thể thấy rằng sự gia tăng về tỉ phần Ge đã làm giảm thời gian hồi phục của vật liệu. Kết quả này hoàn toàn trái ngược với nhận định phía trên khi thành phần Ge tăng lên, sự kì vọng của số lượng khuyết tật cũng sẽ tăng lên dẫn tới thời gian sống của các hạt tải điện cuối cùng trong nano tinh thể sẽ giảm xuống. Nguyên nhân của hiện tượng này có thể do kích thước của các nano tinh thể SiGe tăng lên khi thành phần Ge tăng [10], hoặc do sự thay đổi về cấu trúc vùng năng lượng giữa các hệ vật liệu có thành phần khác nhau.

KẾT LUẬN

Bài báo này đã đưa ra kết quả nghiên cứu về sự hồi phục của các hạt tải điện của nano tinh thể SiGe trên nền vật liệu vô định hình SiO_2 chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ ca tốt. Hai hệ vật liệu nano tinh thể Si8Ge2T800 và Si6Ge4T800 tương ứng với tỉ phần Si/Ge = 8/2 và 6/4 đã được chế tạo và xử lý nhiệt tại nhiệt độ 800 °C cho thấy tỉ phần đo được hoàn toàn phù hợp với tỉ phần biểu thị. Các khuyết tật và tái hợp Auger được cho là nguyên nhân dẫn đến sự suy giảm nhanh của các hạt tải điện sinh ra trong quá trình kích thích quang học trong thời gian cực ngắn. Sự gia tăng về tỉ phần Ge đã làm giảm thời gian hồi phục của vật liệu trong thành phần suy giảm dài với thời gian sống được xác định ~ 15-20 ns. Chúng tôi cũng đã đưa ra đề xuất giải thích và liên hệ về nguyên nhân của hiện tượng này với kích thước của các nano tinh thể SiGe và sự thay đổi về cấu trúc vùng năng lượng của vật liệu.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.38.

Tác giả Ngô Ngọc Hà cũng xin cảm ơn cố GS. Tom Gregorkiewicz và các đồng nghiệp tại Hà Lan đã tạo điều kiện giúp đỡ và cho phép tác giả được tiếp cận và tiến hành đo đạc trên các thiết bị nghiên cứu bao gồm các hệ thí nghiệm bơm dò và phún xạ catốt.

Tài liệu tham khảo

1. D. Vasilache et al., "Non-volatile memory devices based on Ge nanocrystals," Phys. Status Solidi A, 2132, 2, 255–259 (2016).

2. T. Noguchi, M. Simanullang, Z. Xu, K. Usami, T. Kodera, and S. Oda, "Synthesis of Ge/Si core/shell nanowires with suppression of branch formation," Appl. Phys. Express, 9, p. 055504 (2016).

3. D. J. Paul, "Si/SiGe heterostructures: from material and physics to devices and circuits," Semicond. Sci. Technol., 19, 10, R75–R108 (2004).

4. M. Amato et al., "Silicon-Germanium Nanowires: Chemistry and Physics in Play, from Basic Principles to Advanced Applications," Chem. Rev., 114, 1371–1412 (2014).

5. J. Xiang, a Vidan, M. Tinkham, R. M. Westervelt, and C. M. Lieber, "Ge/Si nanowire mesoscopic Josephson junctions.," Nat. Nanotechnol., 1, 3 (208–213 (2006).

6. L. Tsybeskov and D. J. Lockwood, "Silicon-germanium nanostructures for light emitters and on-chip optical interconnects," Proc. IEEE, 97, 7, 1284–1303 (2009).

7. B. S. Meyerson, "High-Speed Silicon- Germanium Electronics," Sci. Am., March, 62–67 (1994).

8. J. Liu et al., "Waveguide-integrated, ultralow-energy GeSi electro-absorption modulators," Nat. Photonics, 2, 7, 433–437 (2008).

9. N. N. Ha, N. T. Giang, T. N. Khiem, N. D. Dung, and T. Gregorkiewicz, "Spectral probing of deep carrier traps in Si-Ge alloy nanocrystals," Phys. Status Solidi RRL, 10, 11, 824–827 (2016).

10. N. N. Ha et al., "Single phase Si1-xGex nanocrystals and the shifting of the E1 direct energy transition," Nanotechnology, 26, p. 375701 (2015).

11. N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V Quang, and N. N. Ha, "Nanocrystal growth of single-phase Si1-xGex alloys," J. Phys. Chem. Solids, 93, 121–125 (2016).

12. M. C. Beard and R. J. Ellingson, "Multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals: Toward efficient solar energy conversion," Laser Photonics Rev., 2, 5, 377–399 (2008).

13. R. D. Schaller and V. I. Klimov, "High efficiency carrier multiplication in PbSe nanocrystals: Implications for solar energy conversion," Phys. Rev. Lett., 92, 18, 186601–1 (2004).

CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA ĐƠN TINH THỂ SnSe KHẢO SÁT TRONG VÙNG NHIỆT ĐỘ THẤP

Đinh Thị Mỹ Hảo[1], Phạm Kim Ngọc[2,3], Nguyễn Hữu Tuân[2,3], Raja Das[2,3], Dương Anh Tuấn[2,3]*

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Quy Nhơn;
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học PHENIKAA, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội;
[3]Viện Nghiên cứu và Công nghệ PHENIKAA, Tập đoàn Phượng Hoàng Xanh A&A, số 167, Hoàng Ngân, Trung Hòa, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: tuan.duonganh@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt

Đơn tinh thể SnSe được biết đến là vật liệu của có độ phẩm chất nhiệt điện (ZT) ở vùng nhiệt độ cao là rất lớn: đối với bán dẫn loại p- SnSe, giá trị thực nghiệm của ZT đạt được là 2,6 tại 923 K còn với bán dẫn loại n-SnSe, giá trị của ZT là 2,2 ở 733 K. Trong báo cáo này, chúng tôi tiến hành chế tạo và khảo sát các tính chất nhiệt điện của đơn tinh thể SnSe trong vùng nhiệt độ thấp từ 30 K đến 400 K. Đơn tinh thể SnSe được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp biến thiên nhiệt độ tại điểm chuyển pha. Mẫu thu được có cấu trúc trực thoi dạng lớp. Kết quả thu được cho thấy, các đơn tinh thể SnSe được chế tạo có độ đồng nhất và lặp lại cao. Trong vùng nhiệt độ khảo sát, cả độ dẫn điện và Seebeck đều tăng. Giá trị cao nhất của độ dẫn điện và Seebeck tại 400 K lần lượt là 0,42 S/cm và 880 µV/K với nồng độ hạt tải vào khoảng 3×10^{16} cm^3. Hệ số công suất đạt được ở 400 ^oC là 0,35 $\mu W/cmK^2$.

Từ khóa: SnSe, Seebeck, thermoelectric, single crystal.

GIỚI THIỆU

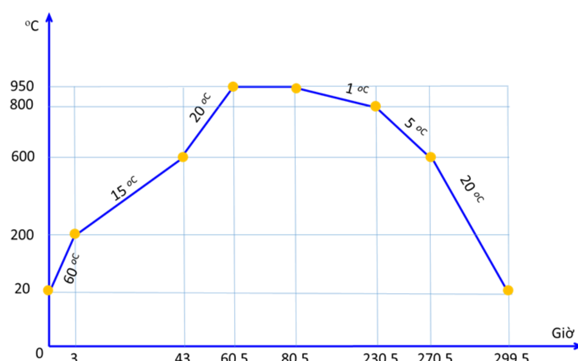
Các bán dẫn cấu trúc lớp (layer structure semiconductors) được xếp vào nhóm vật liệu cấu trúc nano – một trong những nhóm vật liệu có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực đồng thời tính chất của loại vật liệu này cũng dễ thay đổi bởi các tác động làm thay đổi cấu trúc mạng tinh thể cũng như cấu trúc điện tử trong vật liệu [1-5]. Một điểm đặc biệt nữa ở họ vật liệu này là tính đẳng hướng trong dịch chuyển điện tử. Tính chất nhiệt, điện của họ vật liệu này theo các trục tinh thể là khác nhau. Trong họ vật liệu này, SnSe được biết đến là vật liệu có hiệu suất chuyển đổi nhiệt điện cao do có hệ số Seebeck lớn và độ dẫn nhiệt thấp. Điểm đặc biệt nữa ở vật liệu này là tính dị hướng trong dịch chuyển hạt tải (anisotropic transport properties). Ở cấu trúc trực thoi (orthorhombic), vật liệu này có chứa các khối đa diện $SnSe_7$ bị biến dạng cao, có ba liên kết Sn-Se ngắn và bốn liên kết rất dài, và một cặp Sn^{2+} đơn độc nằm giữa bốn liên kết Sn-Se dài. Các phiến SnSe dày hai nguyên tử được gấp nếp, tạo ra hình chiếu giống như hình zig-zag dọc theo trục b. Trong mỗi lớp SnSe bao gồm 2 lớp nguyên tử được tạo thành từ liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử Sn và Se dọc theo mặt phẳng a-b của mạng tinh thể. Dọc theo trục c là liên kết van der Waals (liên kết yếu) giữa các lớp SnSe, đây là nguyên nhân hình thành nên cấu trúc lớp của loại vật liệu này.

Năm 2014, nhóm nghiên cứu của giáo sư Li-Dong Zhao thuộc Trường Đại học Northwestern của Mỹ công bố trên Tạp chí Nature rằng đơn tinh thể bán dẫn loại p – SnSe có hệ số ZT lên tới 2,6 do có độ dẫn nhiệt thấp, hệ số Seebeck và độ dẫn điện cao. Đồng thời, nhóm cũng cho thấy rằng, tính chất nhiệt điện đơn tinh thể SnSe có tính dị hướng cao. Hệ số ZT đạt cực đại theo phương trục b (ZT = 2,6), bằng 2,3 và 0,8 theo phương trục c và a của tinh thể [6]. Tiếp đến, một loạt các công bố khác về tính chất nhiệt điện của SnSe ra đời trong năm 2014, 2015 và đầu 2016 [7-9]. Cuối năm 2016, nhóm nghiên cứu của giáo sư Sunglae Cho, Đại học Ulsan Hàn Quốc đã tiến hành pha tạp Bi vào đơn tinh thể SnSe nhằm tạo ra vật liệu bán dẫn loại n trên nền SnSe, kết quả quan sát được giá trị ZT cao nhất bằng 2.2 với nồng độ pha tạp Bi bằng 6% [10]. Với việc pha tạp Na, BiCl, một số nghiên cứu khác cũng cho ZT của SnSe trong khoảng từ 1 đến 1,5 [11-12].

Các báo cáo về tính chất nhiệt điện của đơn tinh thể SnSe đều được khảo sát trong vùng nhiệt độ trên nhiệt độ phòng (trên 300 K). Để có được một bức tranh tổng thể về tính chất nhiệt điện của SnSe, chúng tôi tiến hành khảo sát tính chất nhiệt điện của loại vật liệu này trong vùng nhiệt độ thấp.

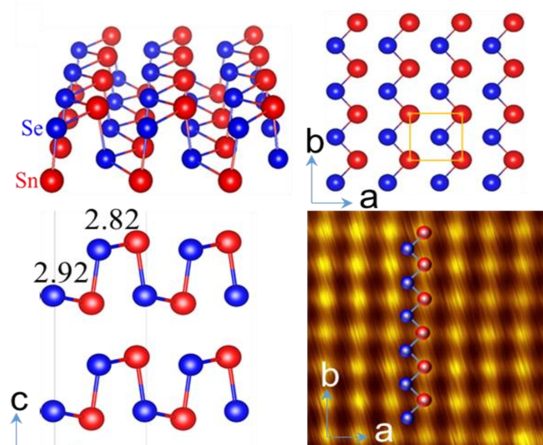
THỰC NGHIỆM

Chúng tôi sử dụng phương pháp biến thiên nhiệt độ tại điểm chuyển pha để tổng hợp các đơn tinh thể SnSe. Các vật liệu sử dụng để chế tạo đơn tinh thể SnSe là bột Sn và bột Se với độ tinh khiết cao (99,999%). Đầu tiên, bột Sn và Se được cân theo tỷ lệ mol với tổng trọng lượng là 20 g. Hỗn hợp vật liệu sau khi được nghiền trộn sẽ chuyển qua các bình phản ứng là các ống thạch anh được thiết kế có đáy rất nhọn. Sau đó, các ống được tiến hành hút chân không đến <10^{-4} Torr đồng thời hàn bịt chặt đầu ống. Để tránh hiện tượng mẫu bị ô xi hóa trong trường hợp ống bị nứt hoặc vỡ do hệ số dãn nở của ống thạch anh và của mẫu khác nhau, một ống thạch anh khác được lồng bên ngoài, hút chân không và cũng được hàn bịt kín. Sau quá trình hàn bịt kín đầu ống, các mẫu được đưa vào lò đứng. Lò được thiết kế sao cho nhiệt độ ở vùng đáy lò luôn thấp hơn phần trên khoảng vài độ. Quá trình tăng và hạ nhiệt cho lò cũng rất quan trọng vì nó ảnh hưởng đến chất lượng tinh thể và an toàn cho mẫu trong quá trình chế tạo. Ở vùng dưới 200 ^{o}C, nhiệt độ của lò được tăng với tốc độ 60 ^{o}C/h. Trên 200 ^{o}C nhiệt độ được tăng từ từ (khoảng10 đến 20 ^{o}C/h) đến 950 ^{o}C và duy trì ở nhiệt độ này trong 20 giờ. Sau cùng, lò được làm lạnh với tốc độ rất chậm (1 - 5 ^{o}C/h) cho đến khi qua điểm nóng chảy của SnSe khoảng 250 ^{o}C (đến khoảng 600 ^{o}C). Ở mức dưới 600 ^{o}C, nhiệt độ của lò được hạ nhanh hơn (khoảng 20 ^{o}C/h) cho đến nhiệt độ phòng. Hình 1 mô tả quá trình tăng và giảm nhiệt độ của một chu trình chế tạo đơn tinh thể SnSe. Các mẫu thu được sẽ được cắt nhỏ thành từng thanh để phục vụ cho quá trình khảo sát.



Hình 1. Quá trình tăng và giảm nhiệt độ của một chu trình chế tạo đơn tinh thể SnSe

Để khảo sát hình thái và cấu trúc của mẫu chế tạo, chúng tôi tiến hành các phép đo nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) và kính hiển vi điện tử xuyên hầm (STM). Thành phần của mẫu được xác định thông qua phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Tính chất điện, hệ số Seebeck, nồng độ hạt tải được khảo sát thông qua hệ đo TPMS (Transport Properties Measurement System) ở vùng nhiệt độ từ 20 đến 400 K.



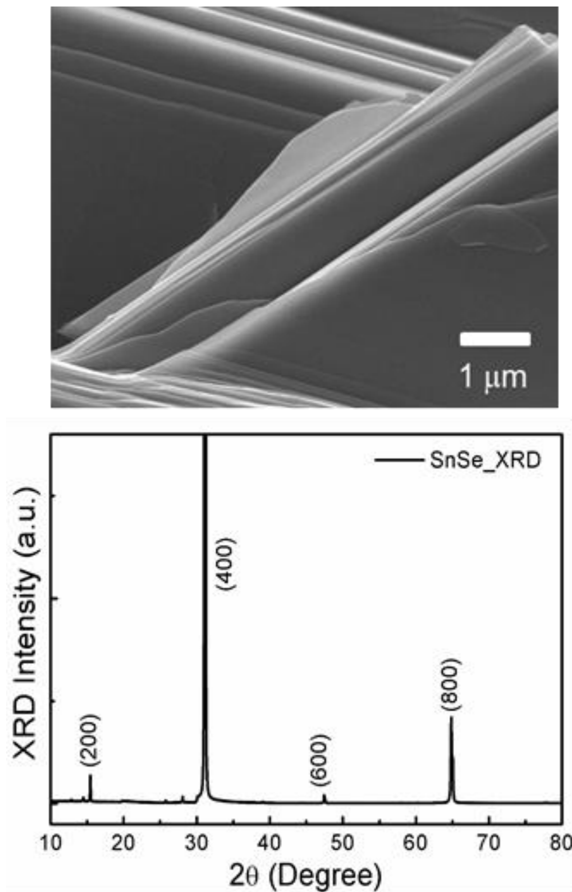
Hình 2. Sắp xếp các nguyên tử Sn và Se trong mạng tinh thể Orthohombic theo các hướng tinh thể khác nhau và ảnh STM của đơn tinh thể SnSe

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đơn tinh thể SnSe thể hiện cấu trúc trực thoi với nhóm không gian *Pnma* tại nhiệt độ phòng. Hình 2 mô phỏng liên kết giữa các nguyên tử Sn và Se theo các trục khác nhau của mạng tinh thể. Mỗi lớp SnSe bao gồm 2 lớp nguyên tử được tạo thành từ liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử Sn và Se dọc theo mặt phẳng a-b của mạng tinh thể. Dọc theo trục c là liên kết van de Waals (liên kết yếu) giữa các lớp SnSe, đây là nguyên nhân hình thành nên cấu trúc lớp (dễ dàng tách thành từng lớp) của loại vật liệu này. Hình ảnh STM độ phân giải cao chụp trên bề mặt của tinh thể SnSe (mặt a-b) cho thấy những vị trí sáng là của nguyên tử Sn tạo nên những ô mạng hình vuông, còn những vị trí tối là của nguyên tử Se do nguyên tử này không được hiện rõ. Trong hình vẽ mô phỏng, các quả cầu màu xanh thể hiện cho nguyên tử Se, và quả cầu màu đỏ cho nguyên tử Sn.

Hình thái bề mặt của đơn tinh thể SnSe được quan sát bởi kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao FE-SEM như thể hiện trên Hình 3 (a). Các lớp vật liệu có độ dày khoảng vài trăm nm và không thấy xuất hiện các tạp chất xen kẽ giữa các lớp và trên bề mặt. Kết quả nhiễu xạ tia X của SnSe được thể hiện trên Hình 3(b) xác nhận cấu trúc trực thoi của vật liệu này. Việc xuất hiện duy nhất một họ mặt phẳng (*h00*) cho thấy mẫu chế tạo được là đơn tinh thể và có độ đồng đều cao. Từ kết quả đo nhiễu xạ tia X, hằng số mạng

dọc theo trục c của SnSe được xác định là 11,483 Å. Kết quả khảo sát thành phần nguyên tử bằng phép đo EDS cho thấy tỷ lệ Sn:Se trong mẫu chế tạo bằng phương pháp này là 1:1.



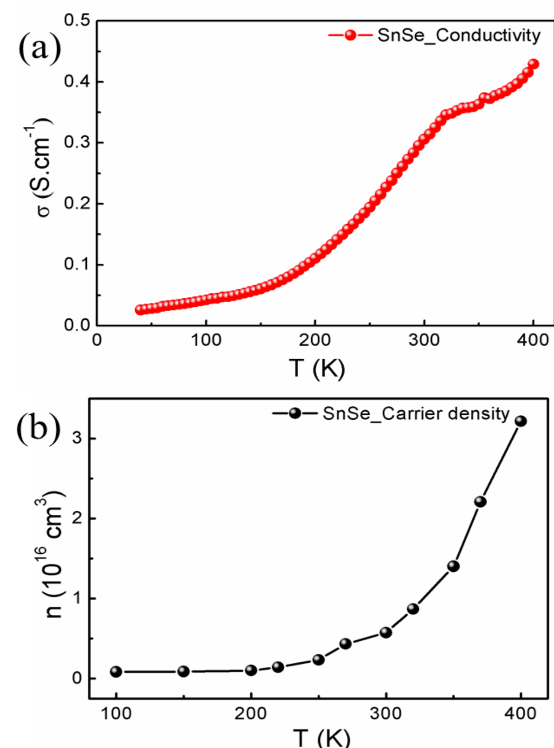
Hình 3. (a) Hình thái bề mặt của đơn tinh thể thông qua ảnh FE-SEM và (b) phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu SnSe.

Đơn tinh thể SnSe sau khi chế tạo được tiến hành khảo sát tính chất nhiệt điện bằng hệ đo TPMS ở dải nhiệt độ từ 30 K đến 400 K. Hình 4 (a) mô tả độ dẫn điện của đơn tinh thể SnSe theo nhiệt độ. Độ dẫn điện của vật liệu tăng theo nhiệt độ là đặc trưng của vật liệu bán dẫn. Chú ý rằng, nồng độ hạt tải và độ linh động của hạt tải là hai yếu tố đóng góp vào quá trình dẫn điện của vật liệu.

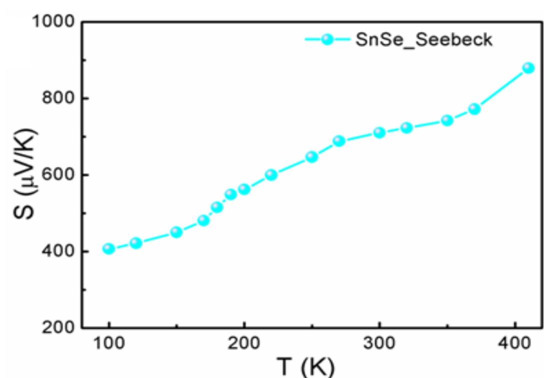
Sự cạnh tranh giữa việc tăng lên của nồng độ hạt tải và giảm độ linh động theo nhiệt độ là nguyên nhân của những thăng giáng của độ dẫn điện vật liệu trong dải nhiệt độ được khảo sát. Hình 4(b) thể hiện sự tăng mạnh của nồng độ hạt tải theo nhiệt độ trong khoảng từ 300 đến 400 ^{o}C của đơn tinh thể SnSe. Nồng độ hạt tải vào khoảng 5×10^{15} cm^{3} ở nhiệt độ phòng và tăng lên khoảng 3×10^{16} cm^{3} ở 400 ^{o}C.

Hệ số Seebeck của vật liệu được xác định bằng điện thế sinh ra ở hai đầu của một thanh vật liệu khi độ chênh lệch nhiệt độ tại hai đầu đó là 1 độ. $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}\ (V/K)$. Trong vật liệu hệ số Seebeck phụ thuộc nhiều vào nồng độ và độ linh động của hạt tải. Thông thường khi nồng độ hạt tải tăng thì hệ số Seebeck sẽ giảm. Tuy nhiên trong bán dẫn nhiều khi yếu tố quyết định chính cho hệ số Seebeck lại là độ linh động của hạt tải. Do đó, nhiều trường hợp ta quan sát được hệ số Seebeck tăng lên cùng với sự tăng của nồng độ hạt tải.

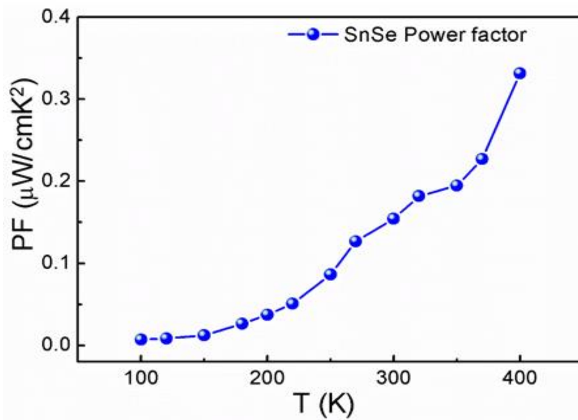
Hình 4 thể hiện hệ số Seebeck của đơn tinh thể SnSe theo nhiệt độ. Sự tăng lên của Seebeck theo nhiệt độ như quan sát trên hình 4 có thể là do sự cạnh tranh giữa độ tăng của nồng độ hạt tải và độ linh động của hạt tải.



Hình 4. (a) Độ dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ, (b) Nồng độ hạt tải của đơn tinh thể SnSe.



Hình 5. Hệ số Seebeck phụ thuộc vào nhiệt độ của đơn tinh thể SnSe.



Hình 6. Hệ số công suất phụ thuộc vào nhiệt độ của đơn tinh thể SnSe.

Hệ số công suất nhiệt điện (Power factor - PF) được xác định thông qua độ dẫn và hệ số Seebeck của vật liệu tại một giá trị nhiệt độ xác định. Biểu thức của power factor là PF = σS^2 *(W/mK^2)*. Vật liệu có hệ số công suất cao đồng nghĩa với việc có thể tạo ra nhiều năng lượng hơn. Hay nói cách khác, vật liệu có hệ số công suất cao có thể di chuyển được nhiều nhiệt hơn hoặc lấy thêm nhiều năng lượng hơn từ sự chênh lệch nhiệt độ. Với SnSe, do đồng thời cả độ dẫn điện và hệ số Seebeck cùng tăng khi nhiệt độ tăng lên, do đó ta thu được giá trị hệ số công suất tăng cao khi nhiệt độ tăng. Hình 5 cho thấy, trong vùng nhiệt độ mà tác giả khảo sát (100 K đến 400 K), hệ số công suất tăng mạnh ở trên 300 K và đạt giá trị cao nhất tại là 0,35 (*μW/cmK^2*).

KẾT LUẬN

Chế tạo thành công các đơn tinh thể SnSe bằng phương pháp biến thiên nhiệt độ tại điểm chuyển pha của vật liệu. Kết quả thu được các vật liệu có độ kết tinh cao, đều là dạng đơn tinh thể có độ đồng đều và lặp lại tốt. Đơn tinh thể SnSe chế tạo được có cấu trúc trực thoi dạng lớp. Độ dày của các lớp vào khoảng vài trăm nm. Trong vùng nhiệt độ từ 30 đến 400 K, đơn tinh thể SnSe có nồng độ hạt tải tăng mạnh ở vùng nhiệt độ từ 300 K đến 400 K. Giá trị của độ dẫn điện đạt được vào khoảng 0,4 S/cm tại 400 K trong khi hệ số Seebeck vào khoảng 830 μV/K ở nhiệt độ này. Kết quả tính toán hệ số công suất tại 400 K của SnSe là 0,35 μW/cmK^2.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học PHENIKAA cho đề tài mã số 01-2019.06.

Tài liệu tham khảo

1. Xie, W. et al. Nano Lett. 10, 3283–3289 (2010)

2. Liu, W. S. et al. Adv. Energy Mater. 1, 577–587 (2011)

3. Zhiming Geng, Dongliang Shi, Lu Shi, Ying Li, G. Jeffrey Snyder, and Kwok-ho Lam, Journal of Materiomics 1, 577–587 (2019).

4. Hsu, K. F. et al. Science 303, 818–821 (2004).

5. Aminorroaya Yamini, S. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 11476–11483 (2014).

6. Zhao LD, Lo SH, Zhang YS, Sun H, Tan GJ, Uher C, et al. Nature 508:373. (2014).

7. Kutorasinski, K., Wiendlocha, B., Kaprzyk, S. & Tobola, J. Phys. Rev. B 91, 205201 (2015).

8. Yang, J., Zhang, G., Yang, G., Wang, C. & Wang, Y. X. J. Alloys Compd. 644, 615–620 (2015).

9. Zhao, L. et al. Science (80-.). 141, 6269 (2016).

10. A.T. Duong, V.Q. Nguyen, G. Duvjir, V.T. Duong, S. Kwon, J.Y. Song, J.K. Lee, J.E. Lee, S. Park, T. Min, J. Lee, J. Kim, and S. Cho, Nat. Commun. 7, 1 (2016).

11. Zhang, Q. et al. Adv. Energy Mater. 5, 1500360 (2015).

12. Wang, X. et al. Appl. Phys. Lett. 108, 083902 (2016).

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ CỦA VẬT LIỆU ỐNG NANO α-Fe_2O_3 THUẦN VÀ KHI BIẾN TÍNH BỀ MẶT BẰNG Ni^{2+}

Đặng Đức Nhật, Vũ Thành Đồng, Lê Thị Chinh,
Vũ Xuân Hiền*, Đặng Đức Vượng*, Nguyễn Đức Chiến

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, số 01 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: hien.vuxuan@hust.edu.vn; vuong.dangduc@hust.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu nano sắt oxit đang được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Đối với lĩnh vực cảm biến khí, điều khiển hình thái và biến tính bề mặt đang là các hướng nghiên cứu mới giúp cải thiện các đặc tính nhạy khí của vật liệu. Trong nghiên cứu này, các hạt rỗng α-Fe_2O_3 kích thước nanomet đã được chế tạo bằng phương pháp nhiệt thủy phân. Vật liệu này được biến tính bề mặt bằg bằng dung dịch $NiHNO_3$. Đặc trưng nhạy khí của vật liệu trước và sau biến tính được khảo sát với LPG, hơi cồn và acetone ở nhiệt độ 275-350 ^oC.

Từ khóa: Kim loại, ôxít sắt, cảm biến khí, cấu trúc nano.

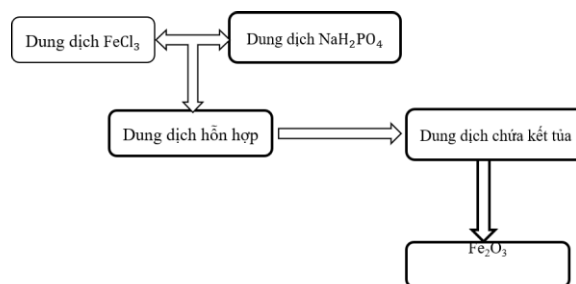
GIỚI THIỆU

Ôxít sắt có các ba dạng thù hình ôxít chính đó là FeO, Fe_2O_3 và Fe_3O_4. Mỗi loại đều có những cấu trúc và các đặc tính điện, hóa, xúc tác riêng. Tuy nhiên do tính chất ôxi hóa và khử của các gốc ion sắt Fe^{2+} và Fe^{3+} trong các ôxít mà vật liệu ôxít sắt thể hiện tính chất khác nhau. Các ôxít chứa các ion Fe^{2+} thường có xu thế bị ôxi hóa để trở thành Fe^{3+}. Các ion Fe^{3+} này do có tính ôxi hóa yếu nên bền hơn và tồn tại ở điều kiện môi trường. Do đặc tính bền của Fe_2O_3 nên các nghiên cứu tập trung nhiều vào việc chế tạo các dạng cấu trúc nano của vật liệu này và nghiên cứu các tính chất cũng như ứng dụng của nó.

Hematite (α-Fe_2O_3) là ôxít bán dẫn loại n, trong đó sắt mang hóa trị III. Fe^{3+} có cấu trúc điện tử sắp xếp: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^5$. Vùng dẫn bao gồm vùng trống của quỹ đạo d Fe^{3+} và vùng hóa trị bao gồm đầy đủ trạng thái quỹ đạo d cùng với sự tham gia từ lớp quỹ đạo 2p của oxy. Hematite có năng lượng vùng cấm là cỡ 2,2eV (Sherman 1990). Độ linh động của lỗ trống là rất thấp cỡ 10^{-2} cm^2 $V^{-1}s^{-1}$ (Leland & Bard, 1987) [1]. Fe_2O_3 có các hình thái như dạng lá nano (nanopines) [2], dạng thanh (nanorods) [3,4], khối nano (nanocubics) [5], dạng dây [6]… Các hình thái kể trên đều đã được chế tạo thành công theo các phương thức khác nhau. Tuy nhiên phương pháp chủ yếu được dùng để chế tạo các vật liệu Fe_2O_3 dạng nano này là phương pháp hóa học.

Trong nghiên cứu này, vật liệu hạt rỗng nano α-Fe_2O_3 đã được chế tạo bằng phương pháp nhiệt thủy phân. Vật liệu hạt nano này được biến tính bằng Ni^{2+} và được khảo sát đặc tính nhạy khí với LPG, hơi cồn và hơi aceton.

THỰC NGHIỆM



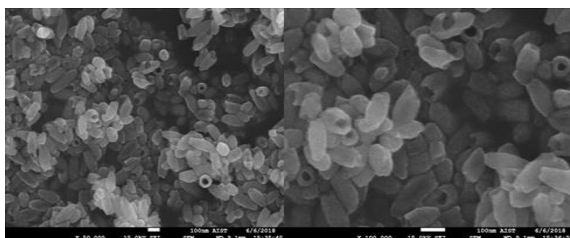
Hình 1: Quy trình chế tạo hạt rỗng nano Fe_2O_3.

Ống nano Fe_2O_3 được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt sử dụng $FeCl_3$ và NaH_2PO_4 làm tiền chất. Đầu tiên, 5 g $FeCl_3.6H_2O$ được hòa tan trong 500 ml nước cất bằng máy khuấy từ trong vòng 2 h thu được dung dịch $FeCl_3$ 0,036 M. Sau đó, 1,2 g $NaH_2PO_4.2H_2O$ khuấy trong 100 ml nước cất trong 0,5 h thu được dung dịch NaH_2PO_4 0,03 M. Lấy 10 ml dung dịch NaH_2PO_4 0,03 M vừa thu được để pha với 490 ml H_2O, sau đó khuấy tiếp trong 0,5 h để thu được dung dịch NaH_2PO_4 0,006 M. Trộn hai dung dịch vừa thu được với nhau và khuấy đều bằng máy khuấy từ trong vòng 30 phút. Đem hỗn hợp cho vào bình teflon và nhiệt thủy phân ở 240 °C trong 48 h. Kết tủa thu được sau khi nhiệt thủy phân được lọc rửa qua 1 lần cồn và 2 lần nước cất, sau đó mẫu được đem sấy khô rồi xử lý nhiệt ở 450 °C trong 2 giờ để thu được bột Fe_2O_3. Quy trình chế tạo được thể hiện dưới hình.

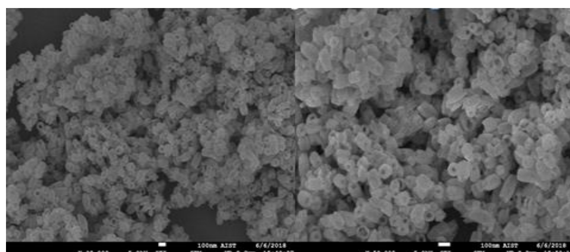
Vật liệu dạng bột được nghiền trong cồn bằng cối mã não trong 30 phút rồi thêm chất kết dính PEG, đến khi dung dịch sánh lại thì đem phủ lên điện cực bằng phương pháp nhỏ phủ, quay phủ hay phết phủ. Dung dịch chứa vật liệu nhạy khí sau khi phủ lên điện cực Pt được để khô tự nhiên trong không khí ở nhiệt độ phòng rồi cho vào tủ sấy duy trì ở nhiệt độ 80 ^oC trong 24 h, sau đó ủ ở 450 ^oC trong 2 h. Nhằm mục đích khảo sát sự biến tính của ống nano α-Fe_2O_3, vật liệu đã được tiến hành phủ thêm Ni^{2+}. Vật liệu Fe_2O_3 sau khi phủ lên điện cực được khảo sát khả năng nhạy khí, ta tiếp tục sử dụng phương pháp nhỏ phủ để tạo lớp phủ trên bề mặt vật liệu. Dung dịch muối $NiHNO_3.3H_2O$ được pha loãng với với nồng độ lần lượt là 0,1 M, 0.5 M và 1 M sau đó sử dụng phương pháp nhỏ phủ để biến tính bề mặt vật liệu Fe_2O_3 đã được chế tạo trước đó rồi cho vào tủ sấy duy trì ở nhiệt độ 80 ^oC trong 24 h, sau đó ủ ở 600 ^oC trong 2 h.

Hình thái và cấu trúc của bột màu đỏ được khảo sát bởi FE-SEM (JEOL JSM-7610F) và XRD (X'Pert-Pro; λ = 1,5418 Å). Phép đo nhạy khí được thực hiện trong một hệ thống kiểm tra khí tĩnh.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

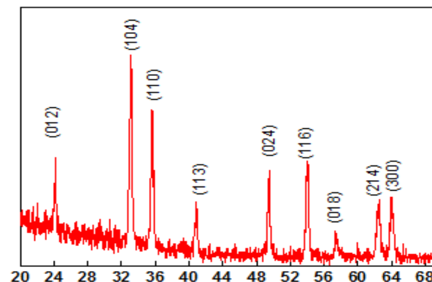


Hình 2: Ảnh chụp SEM vật liệu ống nano *Fe_2O_3*.



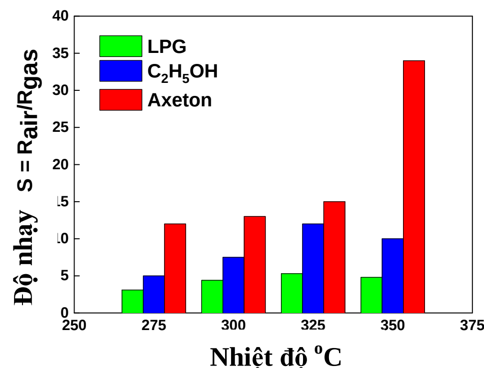
Hình 3: Ảnh chụp SEM vật liệu ống nano *Fe_2O_3* có phủ dung dịch $NiHNO_3$.

Kết quả chụp ảnh SEM trên hình 2 cho thấy gần như toàn bộ mẫu đều có dạng kén và hiện tượng xuất hiện các kén rỗng là khá nhiều, các lỗ trong các kén là tròn đều cho thấy hình thái ống nano Fe_2O_3 đã được chế tạo tương đối thành công. Các ống này có đường kính ngoài cỡ 70 nm, đường kính lỗ 20 nm và khoảng dài 120 - 150 nm. Bề dày vách ống ước tính từ ảnh SEM là cỡ 20 nm. Khi ta phủ dung dịch $NiHNO_3$ lên trên bề mặt vật liệu (hình 3), mặc dù đã được xử lý ở nhiệt độ lên tới 600 ^oC nhưng vật liệu vẫn không mất đi cấu trúc dạng ống, chứng tỏ mẫu tạo ra có độ bền nhiệt tốt.



Hình 4: Phổ X-Ray của mẫu hạt rỗng Fe_2O_3.

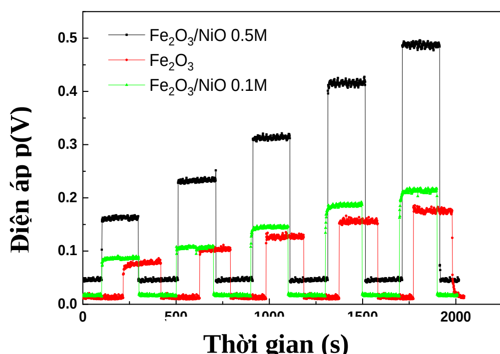
Kết quả chụp X Nhiệt độ mẫu có độ tinh khiết cao, ít bị nhiễm tạp chất. Hình 4 cho thấy vật liệu có cấu trúc sáu phương ứng với phổ chuẩn (JCPDS NO 01-089-0596) với hằng số mạng a = 5,04 Å; b = 5,04 Å; c = 13,77 Å và góc α = 90°; β = 90°; γ= 120°. Các đỉnh nhiễu xạ cho thấy vật liệu có dạng hematite α-Fe_2O_3. Mẫu chế tạo thành công đảm bảo cho việc thực hiện phủ mẫu để khảo sát độ nhạy khí.



Hình 5: So sánh độ nhạy của hạt rỗng Fe_2O_3 với các khí ở nhiệt độ làm việc khác nhau.

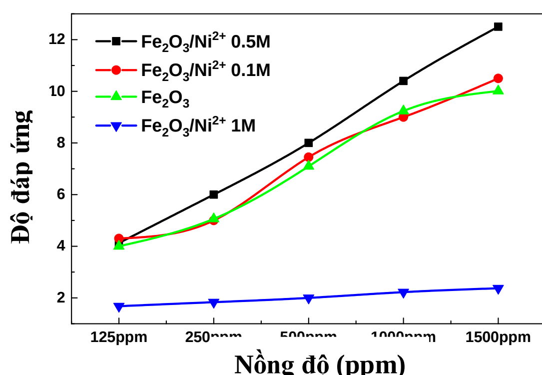
Để đánh giá khả năng chọn lọc của vật liệu ống nano Fe_2O_3 với các khí đã khảo sát, ta dựng đồ thị với nồng độ khí 1500 ppm ứng với nhiệt độ làm việc trong khoảng từ 275 ^oC đến 350 ^oC. Ngoài ra, biểu đồ cột cũng được dựng để so sánh độ nhạy của mẫu với các khí đã khảo sát. Kết quả thu được thể hiện trong hình 5. Từ đồ thị hình 5, ta có thể dễ dàng thấy được mẫu tạo ra có độ nhạy khí tốt hơn cả ở 350 ^oC đối với axeton và thấp nhất đối với LPG. Từ đó có thể kết luận được rằng, mẫu tạo ra được ứng dụng tốt nhất để nhận biết khí axeton. Vật liệu Fe_2O_3 thuần nhạy với cả khí LPG và hơi cồn C_2H_5OH, độ nhạy của

chúng ở cùng điều kiện khiệt độ là tương đối gần nhau. Như vậy, khả năng phân biệt hai khí là rất khó và có tính chọn lọc kém. Tuy nhiên, độ chọn lọc với khí axeton là khá tốt, đặc biệt ở nhiệt độ 350 °C có sự vượt trội hơn hẳn.



Hình 6: Đặc trưng nhạy khí của vật liệu trước và sau khi biến tính bề mặt.

Để khảo sát sự biến tính của vật liệu hạt rỗng Fe_2O_3 ta khảo sát độ nhạy khí của vật liệu khi phủ dung dịch $NiHNO_3$ 1M, 0.5M và 0.1M lên bề mặt vật liệu tại nhiệt độ 350 °C đối với hơi cồn C_2H_5OH. Kết quả đo được thể hiện trên hình 6. Từ đồ thị trên hình 6, ta thấy được thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi của 2 mẫu đã biến tính bề mặt (0,1M, 0,5M) tương đối ngắn, tính ổn định tốt. Với mẫu chứa $NiHNO_3$ 1M có thời gian đáp ứng, thời gian phục hồi và tính chọn lọc giảm so với hai mẫu trên. Khi phủ dung dịch $NiHNO_3$ lên trên bề mặt vật liệu Fe_2O_3, vật liệu được phủ dung dịch $NiHNO_3$ với nồng độ 0,1 M và 0,5 M, điện áp của hệ đo tăng đồng nghĩa với việc điện trở giảm thể hiện tính bán dẫn loại n của Fe_2O_3.



Hình 7: So sánh độ nhạy của vật liệu tại các nồng độ Ni^{2+} khác nhau.

Độ nhạy của vật liệu khi phủ Ni^{2+} 1M có giá trị thấp nhất và độ nhạy của vật liệu được phủ NiO với nồng độ 0,5 M là cao nhất lên đến hơn 12 lần ở 1500 ppm ở 350 °C. Việc thay đổi độ đáp ứng cảm biến khí của vật liệu dựa trên sự phủ hạt NiO lên bề mặt ống nano α-Fe_2O_3 có thể là do sự biến tính hình thái bề mặt, chuyển tiếp p-n và hiệu suất kết hợp của α-Fe_2O_3 và NiO.

KẾT LUẬN

Đã chế tạo thành công vật liệu α-Fe_2O_3 có cấu trúc dạng ống có độ đồng đều khá cao với kích thước đường kính ống cỡ 70-80 nm, chiều dài ống là khoảng 100-120 nm. Đã khảo sát đặc tính nhạy khí của vật liệu ống nano Fe_2O_3 và kết quả cho thấy mẫu có độ nhạy lớn nhất là 35 lần khi khảo sát với khí Aceton nồng độ 1500 ppm ở 350 °C. Ngoài ra độ nhạy của mẫu đối với các khí C_2H_5OH và LPG ở cùng một nhiệt độ làm việc là thấp. Tiến hành biến tính bề mặt với Ni^{2+} về nồng độ 0,1 M, 0,5 M và 1 M. Kết quả khảo sát cho thấy mẫu có độ nhạy tốt nhất khi biến tính bề mặt cảm biến với NiO 0,5 M.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.25.

Tài liệu tham khảo

1. R.M. Cornell , U. Schwertmann, ISBN 3-527-3027-3 (2003).

2. J. Gu , S. Li, E. Wang, Q. Li, G. Sun, R. Xu, H. Zhang, Journal of Solid State Chemistry, 182, 1265–1272 (2009).

3. H. Liu, G. Wang, J. Park, J. Wang , H. Liu, C. Zhang, Electrochimica Acta, 54, 1733–1736 (2009).

4. S. Mandal, A. H. E. Muller, Materials Chemistry and Physics, 111, 438–443 (2008).

5. F. Zhang, H. Yang, X. Xie, L. Li, L. Zhang, J. Yu, H. Zhao, B. Liu, Sensors and Actuators B, 141, 381–389 (2009).

6. H. F. Shao, X. F. Qian, J. Yin, Z.K. Zhu, Journal of Solid State Chemistry, 178, 3130–3136 (2005).

TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU $BaMgAl_{10-2x}O_{17}$:(xMn^{4+}, xMg^{2+}) CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP NỔ

N. T. Huyền[1,3*], T. T. K. Nguyệt[1,4], D. T. Tùng[1], N.Tư[2], Đ. Q. Trung[2], N. V. Quang[3], T.T.T. Nga[5], T. T. Đức[5], P. T. Huy[2*]

[1]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội
[2]Khoa Khoa học và Kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học Phenikaa, Hà Nội
[3]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Vĩnh Phúc
[4]Khoa SP Tự nhiên, Trường Đại học Phạm Văn Đồng, Quảng Ngãi
[5]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Email: huy.phamthanh@phenikaa-uni.edu.vn và nguyenthihuyen@hpu2.edu.vn

Tóm tắt:

Bột huỳnh quang phát xạ đỏ $BaMgAl_{10}O_{17}$ (BAM) đồng pha tạp ion Mn^{4+}, Mg^{2+} được tổng hợp bằng phương pháp nổ. Kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy pha tinh thể của mạng nền BAM đã hình thành trong mẫu ngay sau khi chế tạo. Bột huỳnh quang chế tạo được cho phát xạ trong vùng đỏ với cực đại xung quanh bước sóng ~660 nm khi kích thích bởi các bước sóng 270 nm và 460 nm, tuy nhiên bước sóng kích thích 270 nm cho cường độ phát xạ lớn hơn. Kết quả đo phổ kích thích huỳnh quang (PLE) cho thấy bột BAM :(xMn^{4+}, xMg^{2+}) chế tạo được hấp thụ mạnh ở các vùng xung quanh bước sóng 270, 360 và 460 nm. Trong đó, đỉnh hấp thụ mạnh nhất tại ~ 270 nm. Vai trò của ion Mg^{2+} đồng pha tạp đã được nghiên cứu và cho thấy khả năng làm tăng cường độ huỳnh quang lên ~1,1-1,5 lần so với mẫu chỉ pha tạp Mn^{4+}. Bằng cách nghiên cứu một cách hệ thống sự phụ thuộc của cường độ huỳnh quang vào các điều kiện công nghệ chế tạo, các thông số tối ưu cho cường độ huỳnh quang của mẫu chế tạo được xác định tương ứng là : nồng độ Mn^{4+} pha tạp 0,02%; nồng độ Mg^{2+} đồng pha tạp 0,02%; nhiệt độ thiêu kết 1200 °C.

Từ khóa*:* Bột $BaMgAl_{10-2x}$O17:(xMn^{4+}, xMg^{2+}), bột huỳnh quang không đất hiếm, WLED

GIỚI THIỆU

Điốt phát quang ánh sáng trắng (WLED) với các ưu điểm như hiệu suất phát quang cao, tiết kiệm năng lượng, tuổi thọ dài, kích thước nhỏ gọn và thân thiện với môi trường đã và đang chiếm ưu thế vượt trội trên thị trường so với các loại đèn truyền thống (huỳnh quang, huỳnh quang compact) [1]. Cho đến nay, có ba phương pháp để chế tạo ra các WLED đó là: (i) kết hợp ba chíp LED xanh lục, xanh lam và đỏ; (ii) phủ lớp bột phát xạ màu vàng (thường dùng là bột YAG:Ce^{3+}) lên chíp LED phát xạ xanh lục (InGaN-460 nm); và (iii) phủ bột huỳnh quang ba màu: xanh lục (460 nm), xanh lam (550 nm) và đỏ (610 nm) lên chíp UV-LED [1,2]. Trong đó, phương pháp thứ hai đang được áp dụng phổ biến trong các sản phẩm thương mại. Nhược điểm lớn nhất trong các WLED thương mại là hệ số trả màu còn thấp (CRI<80) do phổ phát xạ thiếu vùng ánh sáng đỏ [3]. Do đó, việc nghiên cứu bổ sung vật liệu phát xạ đỏ nhằm tăng cường hệ số CRI trong các WLED đang là vấn đề hết sức cần thiết.

Các loại bột huỳnh quang phát xạ đỏ sử dụng trong WLED thường dựa trên phát xạ của các ion pha tạp đất hiếm (Eu^{2+}, Ce^{3+}) trong mạng nền oxynitride hoặc nitride [4]. Các ion pha tạp đất hiếm có ưu điểm là hiệu suất quang cao, tuy nhiên nhược điểm là giá thành đắt và không thân thiện với môi trường [5]. Trong nỗ lực nghiên cứu phát triển những loại bột huỳnh quang mới nhằm thay thế và đồng thời khắc phục được những nhược điểm của bột huỳnh quang pha tạp đất hiếm, gần đây bột huỳnh quang không pha tạp đất hiếm (non-rare-earth phosphors) đã thu hút được sự quan tâm của cộng đồng khoa học [6].

Các kết quả nghiên cứu ban đầu theo hướng này cho thấy, các ion kim loại chuyển tiếp có thể thay thế cho các ion kim loại đất hiếm. Trong số đó, ion Mn^{4+} với cấu hình điện tử lớp ngoài cùng $3d^3$ chưa điền đầy, đã và đang được nghiên cứu cho các loại bột huỳnh quang phát xạ đỏ [7]. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng ion Mn^{4+} pha tạp vào các mạng nền Aluminate, Germinate hoặc Titanate cho phát xạ đỏ với hiệu suất quang lớn và có tiềm năng trong ứng dụng trong chế tạo WLED [3,8]. Trong đó, $BaMgAl_{10}O_{17}$

(BAM) là mạng nền có cấu trúc tinh thể dạng lục giác β-alumina, độ bền cơ-nhiệt cao và dễ dàng pha tạp ion Mn^{4+} để cho phát xạ đỏ tại bước sóng 660 nm [8,9]. Thách thức lớn nhất hiện nay đối với BAM: (Mn^{4+}) đó là vật liệu này hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại xa (~ 270 nm) và điều này đã gây cản trở trong khả năng ứng dụng thương mại của loại vật liệu này. Bên cạnh đó, việc nghiên cứu tăng cường tính chất quang của BAM:(Mn^{4+}) cũng đang là vấn đề cần giải quyết [7,8].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung chế tạo vật liệu BAM đồng pha tạp ion Mn^{4+}, Mg^{2+} cho phát xạ đỏ bằng phương pháp nổ. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và nồng độ pha tạp lên cấu trúc và tính chất quang của vật liệu đã được nghiên cứu. Vai trò của ion Mg^{2+} đồng pha tạp và cơ chế tăng cường tính chất quang của BAM:(Mn^{4+}, Mg^{2+}) cũng được thảo luận chi tiết.

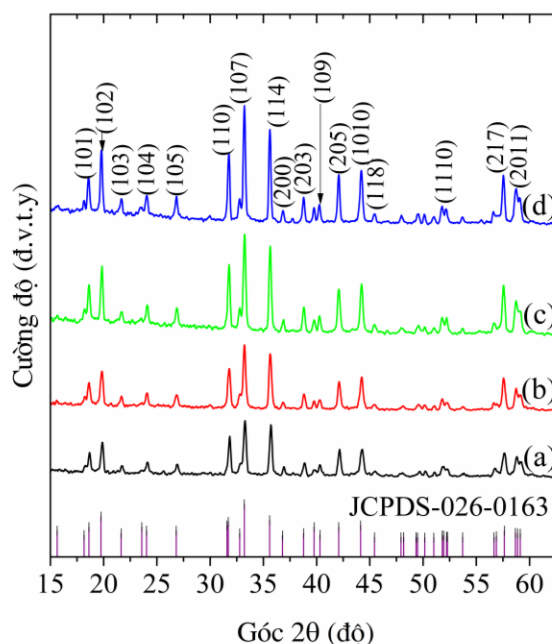
THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang phát xạ đỏ BAM:(Mn^{4+}, Mg^{2+}) được chế tạo bằng phương pháp nổ sử dụng các hóa chất ban đầu bao gồm: $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (99%), $Ba(NO_3)_2$ (99%), $Mn(NO_3)_2$ (99%), H_3BO_3 (99%) và N_2H_4CO (99%). Quy trình tổng hợp được thực hiện như sau: Đầu tiên, các muối $Al(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$ được hòa tan trong nước khử ion bằng máy khuấy từ. Sau đó, cho muối $Mn(NO_3)_2$ vào dung dịch trên và tiếp tục khuấy đều trong 30 phút ở nhiệt độ 60 °C. Tiếp theo cho thêm H_3BO_3 và N_2H_4CO với lượng vừa đủ và khuấy đều ở nhiệt độ 70 °C cho đến khi thu được gel ướt màu trắng đục. Sấy sơ bộ gel ướt này ở 80 °C trong 2 giờ để thu được gel khô, trước khi thực hiện phản ứng nổ tại 610 °C. Cuối cùng, thiêu kết gel khô thu được tại các nhiệt độ từ 700 – 1200 °C trong môi trường không khí để thu được bột huỳnh quang BAM:(Mn^{4+}, Mg^{2+}).

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị phân tích nhiễu xạ tia X (Siemens D5005) với bước sóng tới λ_{Cu} = 1,5406 Å, góc quét 2θ=15-65° và bước nhảy 0,02°. Tính chất quang của mẫu được nghiên cứu bằng phép đo phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang sử dụng thiết bị Nanolog (Horiba Jobin Yvon) với nguồn kích thích là đèn Xenon công suất 450 W.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

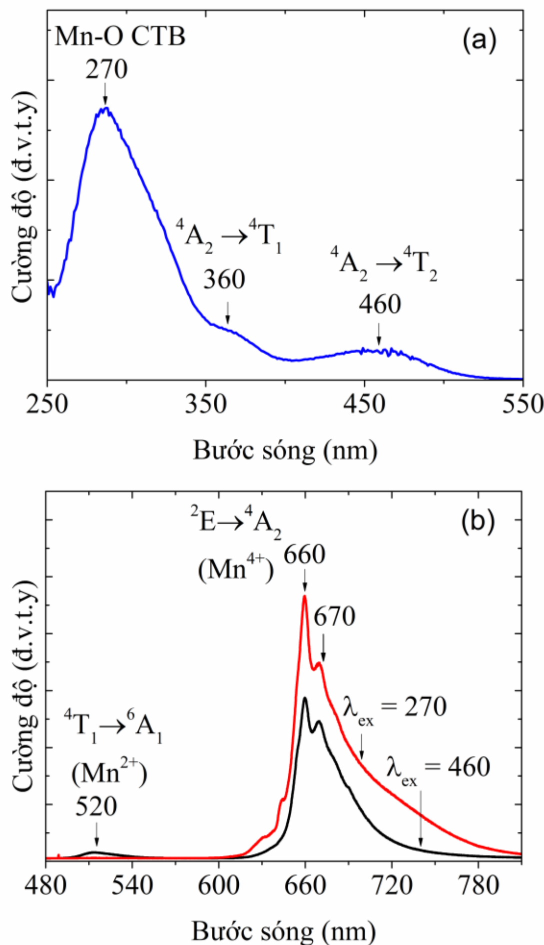
Hình 1 trình bày kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu BAM:(0,02%Mn^{4+}; 0,02%Mg^{2+}) ngay sau khi chế tạo (a) và sau khi thiêu kết trong 5 giờ tại các nhiệt độ khác nhau: 700 °C (b), 1100 °C (c), 1200 °C (d). Quan sát trên hình 1a cho thấy trên giản đồ XRD xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các mặt tinh thể (101), (102), (103), (104), (105), (110), (107), (114), (200), (203), (109), (205), (1010), (118), (1110), (217) và (2011), ứng với góc 2θ = 18,6; 19,8; 21,7; 24,1; 26,9; 31,7; 33,2; 35,5; 36,8; 38,8; 40,4; 42,1; 44,1; 45,5; 51,8; 57, 6 và 58,8 ° đặc trưng cho cấu trúc lục giác (hexagonal) của mạng nền $BaMgAl_{10}O_{17}$ (thẻ chuẩn JCPDS–26–0163) [10]. Cường độ các đỉnh nhiễu xạ này tăng dần theo nhiệt độ thiêu kết như trên hình 1(c-d), gián tiếp cho thấy chất lượng tinh thể của vật liệu tốt lên theo nhiệt độ [8].



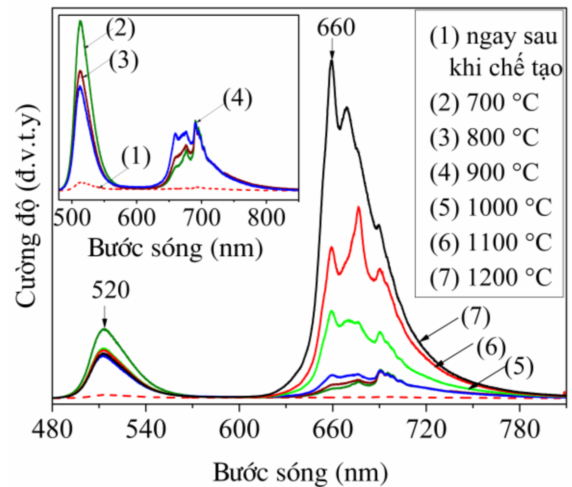
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) nhận được của các mẫu BAM:(0,02%Mn^{4+}; 0,02%Mg^{2+}) ngay sau khi chế tạo (a) và thiêu kết trong 5 giờ tại các nhiệt độ khác nhau: 700 °C (b), 1100 °C (c) và 1200 °C (d)

Hình 2 là kết quả đo phổ kích thích huỳnh quang (PLE) tại bước sóng 660 nm (a) và phổ huỳnh quang (PL) ứng với hai bước sóng kích thích 270 và 460 nm (b) của bột BAM:(0,02%Mn^{4+}; 0,02%Mg^{2+}) thiêu kết trong 5 giờ tại 1200 °C. Kết quả phổ PLE trên hình 2a chỉ ra rằng vật liệu thu được hấp thụ mạnh trong các vùng xung quanh bước sóng ~270, 360 và 460 nm. Nguồn gốc của đỉnh hấp thụ 270 nm được giải thích là

do sự chuyển dời điện tử Mn^{4+}-O^{2-} (charge transfer band) trong mạng nền [8,11]. Trong khi hai vùng hấp thụ xung quanh bước sóng 360 và 460 nm liên quan đến chuyển dời $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ và $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ của ion Mn^{4+} [12], [13]. Phổ PL trên hình 2b cho thấy vật liệu phát xạ mạnh trong vùng đỏ có cực đại tại bước sóng 660 nm và nguồn gốc của đỉnh này có nguyên nhân từ chuyển mức $^2E \rightarrow ^4A_2$ của ion Mn^{4+} [8,11,13]. Bên cạnh đó, chúng tôi còn quan sát được vật liệu phát xạ trong vùng bước sóng ~520 nm với cường độ yếu hơn nhiều lần so với phát xạ đỏ khi được kích thích tại 460 nm. Đỉnh phát xạ này được giải thích là do dịch chuyển điện tử từ $^4T_1 \rightarrow ^6A_1$ của ion Mn^{2+} [14,15]. Một điều cần được chú ý nữa đó là cường độ PL khi kích thích tại 270 nm lớn hơn cỡ ~1,3 lần so với kích thích ở 460 nm.



Hình 2: Phổ PLE đo tại bước sóng 660 nm (a); Phổ PL kích thích ở hai bước sóng 270 và 460 nm của bột BAM:(0,02%Mn^{4+}, 0,02%Mg^{2+}) thiêu kết trong 5 giờ tại 1200 °C trong môi trường không khí (b)

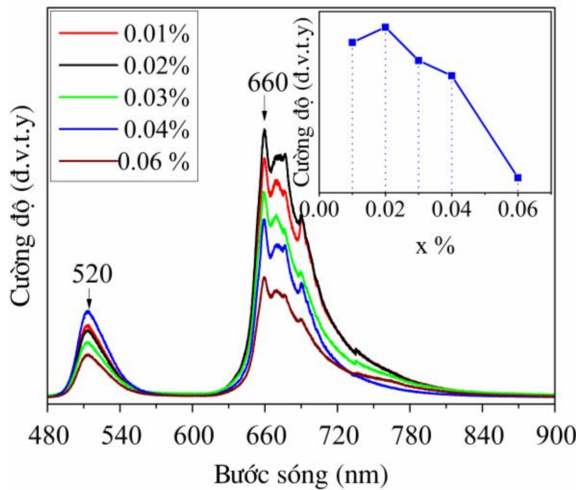


Hình 3: Phổ huỳnh quang (PL) kích thích ở bước sóng 460 nm của mẫu BAM:(0,02%Mn^{4+}; 0,02%Mg^{2+}) sau khi chế tạo và thiêu kết trong 5 giờ tại các nhiệt độ khác nhau từ 700 °C đến 1200 °C trong môi trường không khí

Để khảo sát khả năng ứng dụng vật liệu chế tạo được trong WLED sử dụng nguồn kích thích LED xanh lam (blue LED), chúng tôi đã tiến hành đo phổ huỳnh quang của mẫu thiêu kết ở các nhiệt độ khác nhau khi kích thích bởi bước sóng 460 nm. Phổ PL kích thích ở 460 nm của mẫu BAM:(0,02%Mn^{4+}; 0,02%Mg^{2+}) ngay sau khi chế tạo và thiêu kết trong 5 giờ tại các nhiệt độ khác nhau từ 700-1200 °C được trình bày trên hình 3. Kết quả thu được cho thấy cường độ PL phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ thiêu kết. Có thể thấy rằng các đỉnh 520 và 660 nm đã xuất hiện ngay sau khi chế tạo với cường độ yếu chứng tỏ lượng ion Mn^{2+} và Mn^{4+} đi vào mạng nền chưa nhiều. Khi tăng nhiệt độ ủ từ 700 °C đến 900 °C, cường độ đỉnh 520 nm giảm dần trong khi cường độ đỉnh 660 nm tăng dần với cường độ đỉnh 520 nm cao hơn nhiều so với đỉnh 660 nm. Khi nhiệt độ ủ tăng lên làm tăng quá trình khuếch tán các ion tâm phát quang vào trong mạng nền, đồng thời quá trình oxi hóa Mn^{2+} thành Mn^{4+} tăng lên dẫn đến giảm nồng độ ion Mn^{2+} trong mạng nền BAM, đây có thể là hai nguyên nhân chính dẫn đến kết quả trên.

Khi nhiệt độ ủ tăng từ 1000 lên 1200 °C thì cường độ phát quang tại đỉnh 660 nm tăng lên và cao hơn nhiều so với đỉnh 520 nm theo chiều tăng của nhiệt độ ủ. Điều này có thể được giải thích là do khi nhiệt độ ủ tăng thì pha tinh thể BAM được hình thành tốt hơn (phù hợp với kết quả phân tích giản đồ nhiễu xạ tia X – XRD ở phần trên), lượng ion pha tạp Mn^{4+} do sự oxi hóa Mn^{2+} tạo thành nhiều hơn, các ion này

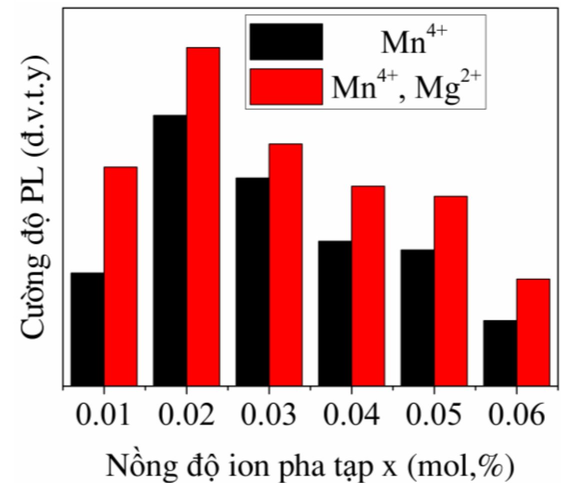
khuếch tán vào mạng nền tốt hơn dẫn đến cường độ phát quang tăng. Do đó có thể kết luận rằng nhiệt độ ủ ảnh hưởng khá nhiều đến tính chất quang của vật liệu BAM:(Mn^{4+}, Mg^{2+}), tại nhiệt độ ủ cao nhất trong nghiên cứu của chúng tôi (1200 °C), cường độ phát xạ của đỉnh ~660 nm cao hơn ~4 lần so với cường độ phát xạ đỉnh ~520 nm.



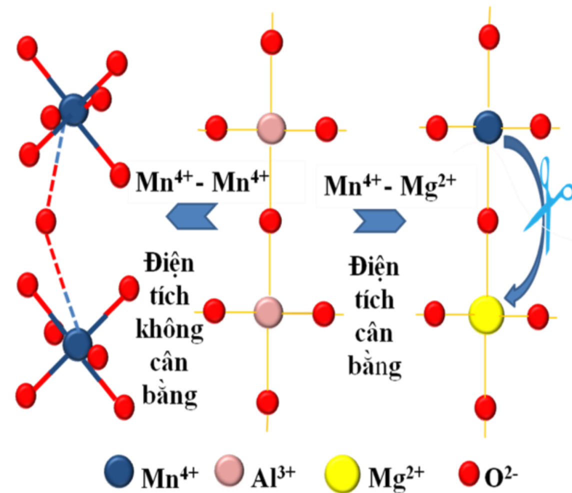
Hình 4: Phổ huỳnh quang (PL) kích thích ở bước sóng 460 nm của mẫu BAM:(x%Mn^{4+}, x%Mg^{2+}) sau khi thiêu kết trong 5 giờ tại 1200 °C trong môi trường không khí

Hình 4 trình bày kết quả đo phổ PL của mẫu BAM:(x%Mn^{4+}; x%Mg^{2+}) thiêu kết trong 5 giờ tại ở 1200 °C trong môi trường không khí. Phổ PL của tất cả các mẫu trên hình 4 cho thấy hai vùng phát xạ xung quanh 520 và 660 nm, có hình dạng gần như không thay đổi. Tuy nhiên, cường độ PL phụ thuộc rất mạnh vào nồng độ pha tạp. Cường độ PL của đỉnh 660 nm đầu tiên tăng lên khi tăng nồng độ pha tạp từ 0,01 – 0,02%, đạt giá trị cực đại tại nồng độ 0,02% và sau đó giảm xuống khi tiếp tục tăng nồng độ từ 0,02-0,06%. Hiện tượng này được lý giải là do sự dập tắt huỳnh quang theo nồng độ pha tạp. Trong khi đó cường độ phát xạ của đỉnh 520 nm thay đổi phức tạp. Chúng tôi cho rằng sự thay đổi phức tạp này liên quan đến quá trình tái hợp cạnh tranh giữa ion Mn^{2+} và Mn^{4+}.

Để nghiên cứu vai trò của ion Mg^{2+} trong việc tăng cường tính chất quang của vật liệu, chúng tôi đã chế tạo các mẫu BAM pha tạp Mn^{4+} và đồng pha tạp (Mn^{4+}, Mg^{2+}) ở cùng điều kiện để so sánh. Hình 5 là giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc cường độ PL theo nồng độ của các mẫu BAM:Mn^{4+} khi có và không có Mg^{2+} được thiêu kết trong 5 giờ tại 1200 °C trong môi trường không khí. Dễ dàng nhận thấy rằng ion Mg^{2+} có vai trò rất quan trọng trong việc tăng cường cường độ PL của mẫu. Sự có mặt của ion Mg^{2+} trong dải nồng độ 0,01%-0,06% đã làm tăng cường độ PL lên từ 1,1 đến 1,5 lần so với mẫu chỉ pha tạp Mn^{4+}. Mô hình giải thích cơ chế sự tăng cường PL đã được đề xuất như trên hình 6.



Hình 5: Giản đồ biểu diễn sự phụ thuộc cường độ PL theo nồng độ của vật liệu BAM:(Mn^{4+}) khi có và không có Mg^{2+}



Hình 6: Sơ đồ minh họa cơ chế tăng cường tính chất quang của ion Mn^{4+} khi có mặt của ion Mg^{2+}

Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng, do sự tương đồng về bán kính ion nên ion Mn^{4+} (0,54 Å) thường được thay thế cho ion Al^{3+} (0,53 Å) trong cấu trúc $BaMgAl_{10}O_{17}$. Tức là cặp liên kết Mn^{4+}-Mn^{4+} sẽ được thay thế cho cặp Al^{3+}-Al^{3+} như trên hình 6 (phía bên trái). Điều này dẫn đến sự mất cân bằng điện tích với ion O^{2-} lân cận và sinh ra quá trình truyền năng lượng giữa các cặp Mn^{4+}-Mn^{4+} [8]. Tuy nhiên, khi có mặt của ion Mg^{2+} trong mẫu, cặp liên kết Mn^{4+}-Mg^{2+} sẽ được thay thế cho cặp Al^{3+}-Al^{3+} và khi đó sẽ bù được

phần điện tích thiếu hụt do cặp liên kết Mn^{4+}-Mn^{4+} gây ra. Có nghĩa là sẽ làm giảm quá trình truyền năng lượng giữa các cặp Mn^{4+}-Mn^{4+} và kết quả là làm giảm quá trình tái hợp không bức xạ (tăng cường độ huỳnh quang) [16]. Kết quả này cũng khá phù hợp với các công bố trước đó [8,11,16].

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công bột huỳnh quang $BaMgAl_{10}O_{17}$:(x%Mn^{4+}, x%Mg^{2+}) phát xạ trong vùng đỏ (~660 nm) bằng phương pháp nổ. Dưới bước sóng kích thích 460 nm, cường độ đỉnh 660 nm thu được mạnh nhất ứng với mẫu thiêu kết tại 1200 °C và nồng độ pha tạp x=0,02%. Sự có mặt của ion Mg^{2+} đã được chứng tỏ có thể làm giảm quá trình truyền năng lượng giữa cặp liên kết Mn^{4+}-Mn^{4+} và kết quả làm cải thiện đáng kể cường độ huỳnh quang của vật liệu. Các kết quả thu được cho thấy vật liệu BAM:(Mn^{4+}, Mg^{2+}) là một loại vật liệu mới cho phát xạ trong vùng đỏ ~660 nm khi kích thích bởi LED xanh lam (460 nm) do đó có tiềm năng ứng dụng cao trong chế tạo w-LED và LED chuyên dụng dùng trong nông nghiệp.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) với mã số đề tài: 103.03-2018.53.

Tài liệu tham khảo

1. S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, Materials Science and Engineering R, 71, 1- 34 (2010).

2. H. Lin, B. Wang, J. Xu, R. Zhang, H. Chen, Y. Yu, Y. Wang, ACS Applied Materials & Interfaces, 1- 21 (2014).

3. H. Zhu, C.C. Lin, W. Luo, S. Shu, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R. Liu, X. Chen, Nature communications, 1-20 (2014).

4. C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, Journal of Alloys Compound, 275–277, 669–676 (1998).

5. S. Adachi, Journal of Luminescence, 197, 119–130 (2018).

6. Z. Zhou, N. Zhou, M. Xia, M. Yokoyama, and H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 39, pp. 9143–9161, 2016.

7. Y. Xu, L. Wang, B. Qu, D. Li, J.Lu, R. Zhou, *Journal of American Ceramic Society,* 0:1–8 (2018).

8. B. Wang, H. Lin, F. Huang, J. Xu, H. Chen, Z. Lin, Y. Wang, Chemistry of Materials, 1 -31 (2016).

9. J. Long, X. Yuan, C. Ma, M. Du, X. Ma, Z. Wen, R. Ma, Y. Wang, Y. Cao, RSC Advance, 8 1469–1476 (2018).

10. A. Verma, G. V. Bramhe, I.P. Sahu, , Journal of Alloys Compounds, 769, 831–842 (2018).

11. Y. Xu, Y. Zhang, L. Wang, M. Shi, L. Liu, Y. Chen , J. Mater. Sci. Mater Electron. 28, 12032–12038 (2017).

12. X. Ding, Q. Wang, Y. Wang, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, 8088–8097 (2016).

13. L. Meng, L. Liang, Y. Wen, J. Mater. Sci. Mater Electron. 25, 2676–2681 (2014).

14. L. Zhou, L. Yi, X. Feng, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 83, 340–343 (2011).

15. J. Liu, X. Wang, T. Xuan, H. Li, Z. Sun, Journal of Alloys Compound, 593, 128–131(2014).

16. J. Lu, Y. Pan, J. Wang, X. Chen, S. Huang, G. Liu, RSC Advance, 3, 4510–4513(2013).

ƯU THẾ ỨNG DỤNG CỦA VẬT LIỆU $BaMgAl_{10-2x}O_{17}$:x(Mn^{4+}, Mg^{2+}) CHẾ TẠO BẰNG PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL CITRATE CHO WLED

T. T. K. Nguyệt[1*], Đ. Q. Trung[2], N. T. Huyền[3,4], T. T. Đức[5], P.T. Huy[2]

[1]Khoa SP Tự nhiên, Trường Đại học Phạm Văn Đồng, Quảng Ngãi
[2]Viện Nghiên cứu Tiên tiến Phenikaa, Đại học Phenikaa, Hà Nội
[3]Viện Tiên Tiến Khoa học và Công Nghệ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Hà Nội
[4]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Vĩnh Phúc
[5]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

[*]Email : kimnguyetly32@gmail.com

Tóm tắt:

Nghiên cứu chế tạo vật liệu huỳnh quang phát xạ đỏ, đỏ xa mà không chứa đất hiếm có ý nghĩa rất lớn trong việc ứng dụng chế tạo các đèn LED trắng (WLED) có chỉ số hoàn màu (CRI) cao. Bột huỳnh quang $BaMgAl_{10}O_{17}$ (BAM) đồng pha tạp Mn^{4+}, Mg^{2+} phát xạ đỏ xa đã được chúng tôi chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel citrate kết hợp ủ nhiệt trong môi trường không khí. Kết quả phân tích ảnh hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) cho thấy sau khi ủ ở nhiệt độ đến 1200 ^{0}C vật liệu có xu hướng cụm lại với nhau tạo thành các đám hạt và dần chuyển sang dạng tấm hoặc đĩa mỏng lục giác với bề dày khoảng 200 nm, đường kính từ một đến vài µm theo thời gian ủ, cấu trúc tinh thể kiểu hexagonal của vật liệu BAM hình thành tương đối rõ ràng. Phổ phát xạ huỳnh quang (PL) chỉ ra rằng vật liệu phát xạ mạnh ở vùng đỏ xa (có cực đại đỉnh phát xạ ~ 676 nm) dưới tác dụng của cả hai nguồn kích thích tử ngoại và xanh lam. Cường độ phát quang của vật liệu được tối ưu ở điều kiện tỉ lệ số mol giữa axit citric và sản phẩm là 3:1; tỉ lệ đồng pha tạp là x = 0,02 tăng dần theo nhiệt độ ủ mẫu. Thực hiện thử nghiệm trên chip LED, kết quả cho thấy ưu thế ứng dụng rất lớn của vật liệu chế tạo được trong việc sản xuất các WLED ấm có chỉ số hoàn màu cao hoặc đèn LED chuyên dụng cho cây trồng.

Từ khóa: Bột huỳnh quang, BAM, ion Mn^{4+}, WLED.

1. GIỚI THIỆU

Các loại bột huỳnh quang thương mại hiện nay thường có tính chất quang tốt như cường độ phát quang mạnh, tương đối bền,… nhưng đa phần đều chứa các loại đất hiếm, nên giá thành thường cao và không được thân thiện với môi trường sau thời gian dài sử dụng [1,2,3]. Đặc biệt, từ khi Shuji Nakamura phát minh ra LED Blue InGaN năm 1994, công nghệ chiếu sáng rắn LED dần được thương mại hóa và phát triển mạnh mẽ, các đèn LED đang dần thay thế các nguồn sáng truyền thống bởi nhiều ưu điểm vượt trội của nó như hiệu suất quang cao, tuổi thọ lớn, tiết kiệm điện năng và thân thiện với môi trường [2,3]. Các đèn WLED thương mại hiện nay có ưu điểm là dễ chế tạo, hiệu suất quang cao, giá thành rẻ, tuy nhiên độ hoàn màu không cao (CRI < 80) vì phổ phát xạ của bột YAG bị thiếu thành phần ánh sáng đỏ [3]. Một hướng giải pháp đặt ra là bổ sung bột huỳnh quang phát xạ đỏ, đỏ xa vào bột huỳnh quang YAG. Một số bột chứa Eu^{2+}, Eu^{3+}, Ce^{3+},… trong một số mạng nền Chlorides/Citrate cho phát xạ đỏ nhưng vật liệu có tính độc, hoặc trong mạng nền Nitrides thì đòi hỏi nhiệt độ và áp suất cao trong quá trình tổng hợp [3,4]. Giải pháp tiếp theo là sử dụng các chấm lượng tử (quantum dots - QDs) với tiềm năng cho dải phát xạ đỏ hẹp và có thể điều chỉnh dải phát xạ nhờ kích thước các QDs. Nhưng, một số vấn đề của QDs cần được cải thiện như độ bền hóa, bền nhiệt, bền quang, đặc biệt là phát triển các QDs mà không chứa Cadimi (Cd) và tránh hiệu ứng tự hấp thụ của các QDs làm cho tính ứng dụng thực tiễn của nó trong các WLED bị hạn chế [4].Vì vậy, nghiên cứu chế tạo vật liệu huỳnh quang có các đặc tính quang học tốt mà không chứa đất hiếm đang là xu hướng mới thu hút sự quan tâm, nghiên cứu của các nhà khoa học, công nghệ trong và ngoài nước [1-6].

Hướng nghiên cứu mới gần đây chỉ ra rằng ion Mn^{4+} (cấu hình $3d^3$) rất thích hợp khi pha tạp vào các mạng nền oxit kim loại aluminates cho phát xạ mạnh ở vùng đỏ và đỏ xa. Mạng nền $BaMgAl_{10}O_{17}$ (BAM) có độ bền nhiệt, bền cơ học cao, dẫn nhiệt tốt, là chất điện môi điển hình với hằng số điện môi thấp, mang lại sự hồi phục bức xạ của các trạng thái kích thích một cách hiệu quả. BAM với cấu trúc hexagonal β-alumina gồm các khối spinel ($MgAl_{10}O_{16}$) chứa các bát diện [AlO_6] bị ngăn cách bởi mặt tinh

thể gương (BaO), rất phù hợp cho ion Mn^{4+} thay thế vào vị trí của ion Al^{3+} bởi sự tương đồng về kích thước mà vẫn hạn chế được sự truyền năng lượng giữa các ion Mn^{4+}, giúp nâng cao cường độ phát xạ và tạo được vạch phát xạ đỏ tương đối hẹp. Khi pha tạp thêm ion Mg^{2+} vào mạng nền, nó sẽ dễ dàng thay thế thêm vị trí ion Al^{3+} tại tâm các tứ diện do chúng có kích thước ion khá tương đồng. Sự thay thế cặp ion Mn^{4+}- Mg^{2+} cho cặp Al^{3+}-Al^{3+} không những thực hiện được nhiệm vụ đảm bảo điện tích mà còn giúp làm giảm sự tạo thành liên kết Mn^{4+}- O^{2-}-Mn^{4+}, hạn chế truyền năng lượng giữa các ion Mn^{4+}, giúp nâng cao hiệu quả phát xạ của bột huỳnh quang [3,5,6,7].

Trong bài báo này, chúng tôi thực hiện khảo sát các đặc tính về cấu trúc pha, hình thái, và chất quang của bột huỳnh quang đồng pha tạp Mn^{4+}, Mg^{2+} vào mạng nền BAM ($BaMgAl_{10-2x}O_{17}$:x(Mn^{4+},Mg^{2+})) khi tối ưu các điều kiện chế tạo trong phương pháp sol-gel citrate.

2. THỰC NGHIỆM

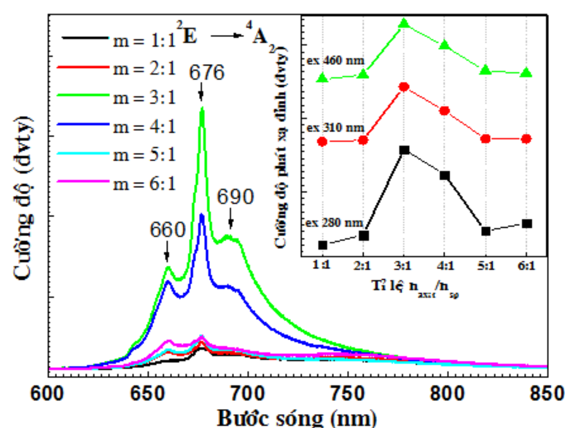
Xuất phát từ các muối nitrat của các kim loại Al, Ba, Mg, Mn (xuất xứ Trung Quốc), hệ vật liệu $BaMgAl_{10-2x}O_{17}$:x(Mn^{4+},Mg^{2+}) (viết tắt là BAM:x(Mn^{4+},Mg^{2}) được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel theo con đường tạo phức nhờ axit citric ($C_6H_8O_7$). Các muối nitrat tinh thể được cân theo tỉ lệ tính toán thích hợp, trộn đều với nước khử ion tạo thành dung dịch đồng nhất sau khi khuấy đều ở nhiệt độ 60 °C trong 1 giờ. Sau đó, dung dịch axit được cho từ từ vào hỗn hợp các muối nitrat trên và khuấy đều, gia nhiệt để loại dần dung môi ở nhiệt độ 80-90 °C trong thời gian khoảng 4 giờ cho đến khi thu được gel tương đối khô. Tiến hành sấy khô gel ở 200 °C trong 2 giờ. Nghiền mịn gel khô, tiến hành ủ nhiệt từ 900 đến 1200 °C theo thời gian ở môi trường không khí.

Đặc tính pha của vật liệu được phân tích bằng giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) sử dụng thiết bị X-ray Diffraction (Siemens D5005) với bước sóng tới λ_{Cu} = 1,5406 Å. Hình thái, cấu trúc vật liệu được phân tích bởi hệ kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM-JSM-7600F. Tính chất quang của hệ bột huỳnh quang chế tạo được khảo sát bởi hệ đo phổ huỳnh quang NanoLog Spectrofluorometer (HORIBA Jobin Yvon, Mỹ) với nguồn kích thích là đèn Xenon công suất 450 W có bước sóng từ 250 ÷ 800 nm. Tất cả các mẫu đều đo ở nhiệt độ phòng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Ảnh hưởng của tỉ lệ axit

Axit citric vừa đóng vai trò là khung hữu cơ giúp tạo phức, cũng là nhiên liệu cung cấp nhiệt khi bị đốt cháy, giúp giảm nhiệt độ hình thành pha vật liệu. Lượng axit citric sử dụng sẽ ảnh hưởng đến quá trình tạo phức với các cation kim loại muối nitrat, chất lượng sol, nhiệt tỏa ra khi bị đốt cháy nên sẽ ảnh hưởng đến hình thái, kích thước và đặc tính quang của vật liệu. Gọi m = n_{axit} / n_{sp} là tỉ lệ giữa số mol của axit citric với số mol sản phẩm vật liệu chế tạo. Hình 1 là phổ phát quang ở nhiệt độ phòng của hệ BAM:0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) được ủ nhiệt 1200 °C trong 2 giờ theo các tỉ lệ axit được kích thích bởi bước sóng 310 nm.



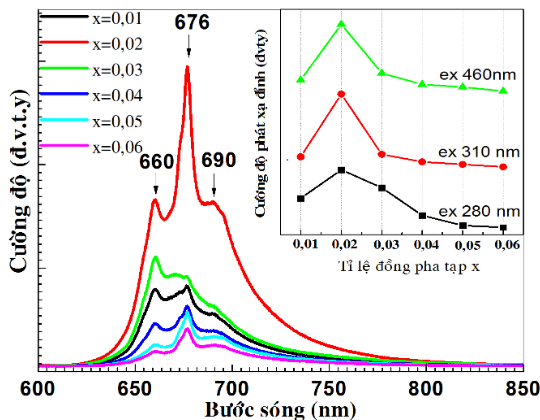
Hình 1: Phổ PL của hệ BAM:0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) được ủ nhiệt 1200 °C trong 2 giờ theo các tỉ lệ axit được kích thích bởi bước sóng 310 nm.

Kết quả phổ huỳnh quang cho phát xạ vùng đỏ đặc trưng cho chuyển dời $^2E \rightarrow {}^4A_2$ của ion Mn^{4+} với ba đỉnh 660, 676 và 690 nm tương ứng với vùng kích thích tử ngoại. Ở tỉ lệ m = 3 :1, cường độ phát quang tại đỉnh 676 nm đạt cực đại ở cả ba bước sóng kích thích là 460, 310, 280 nm (hình chèn nhỏ). Với ba nhóm axit cacboxylic trong mỗi phân tử axit citric, kết hợp số lượng các cation kim loại trong công thức của sản phẩm, kết quả này khá phù hợp với dự đoán của nhóm.

3.2 Ảnh hưởng của tỉ lệ đồng pha tạp

Sử dụng kết quả tối ưu m = 3:1, chúng tôi tiến hành tối ưu cường độ phát quang của vật liệu theo tỉ lệ đồng pha tạp x(Mn^{4+},Mg^{2+}). Các giá trị đồng pha tạp x được thay đổi từ x = 0,01÷0,06. Hệ vật liệu BAM:x(Mn^{4+},Mg^{2+})

được tiến hành ủ nhiệt 1200 °C trong thời gian 1 giờ ở môi trường không khí, sau đó được khảo sát huỳnh quang ở nhiệt độ phòng bởi các bước sóng kích thích khác nhau.

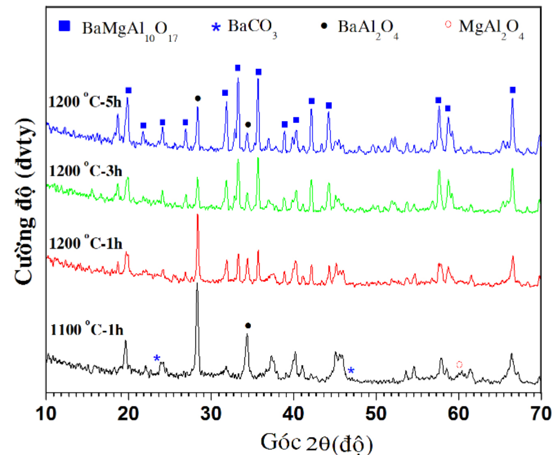


Hình 2: Phổ PL ở nhiệt độ phòng của hệ BAM:x(Mn^{4+},Mg^{2+}) được ủ nhiệt 1200 °C trong 1 giờ theo các tỉ lệ đồng pha tạp x được kích thích bởi bước sóng 460 nm.

Kết quả từ hình 2 cho thấy phổ phát xạ vùng ánh sáng đỏ của hệ BAM:x(Mn^{4+},Mg^{2+}) được kích thích bởi bước sóng 460 nm không có sự dịch đỉnh khi tỉ lệ pha tạp x thay đổi từ 0,01 đến 0,06. Kết hợp khảo sát và so sánh cường độ huỳnh quang tại đỉnh phát xạ 676 nm tương ứng với hai bước sóng kích thích khác là 280 và 310 nm (hình chèn nhỏ góc phải) đều thu được cường độ phát quang cực đại tại giá trị đồng pha tạp x = 0,02. Cường độ huỳnh quang tại giá trị pha tạp x = 0,02 cao vượt trội so với các giá trị x khác, thể hiện sự tối ưu nồng độ khá rõ ràng. Như vậy, với mạng nền BAM, cường độ quang nhanh chóng suy giảm và bị dập tắt ngay cả khi tỉ lệ pha tạp ion Mn^{4+} khá thấp. Do đó có thể chính sự tương tác đa cực điện là cơ chế dẫn đến sự truyền năng lượng không phát xạ giữa các ion tạp, gây nên hiện tượng dập tắt do nồng độ trong trường hợp này [8]. Kết quả này tương tự như công bố của nhóm tác giả B.Wang [7] khi chế tạo vật liệu bằng phương pháp phản ứng pha rắn.

3.3 Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian ủ mẫu

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu BAM:0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) khi được ủ nhiệt ở môi trường không khí tại 1100 °C trong 1 giờ và tại 1200 °C theo thời gian ủ khác nhau thể hiện trên hình 3. Ở nhiệt độ ủ 1100 °C, các đỉnh đặc trưng cho pha BAM của vật liệu hình thành rất ít, không rõ ràng, đồng thời xuất hiện nhiều pha tạp như $BaCO_3$, $MgAl_2O_4$, $BaAl_2O_4$. Như vậy, nhiệt độ 1100 °C vẫn chưa thể hình thành tốt pha của vật liệu cần chế tạo. Ở nhiệt độ ủ giới hạn 1200 °C của thiết bị nâng nhiệt, ủ trong 1 giờ, các đỉnh nhiễu xạ pha BAM hình thành tương đối đầy đủ, nhưng các đỉnh có cường độ thấp, vẫn còn nhiều đỉnh không được quan sát rõ, chứng tỏ vật liệu kết tinh còn kém. Khi tăng thời gian ủ nhiệt, các đỉnh đặc trưng của pha BAM hiện lên rõ ràng, cường độ tăng dần, thể hiện cấu trúc tinh thể được hoàn thiện và kết tinh tốt của vật liệu theo thời gian ủ.

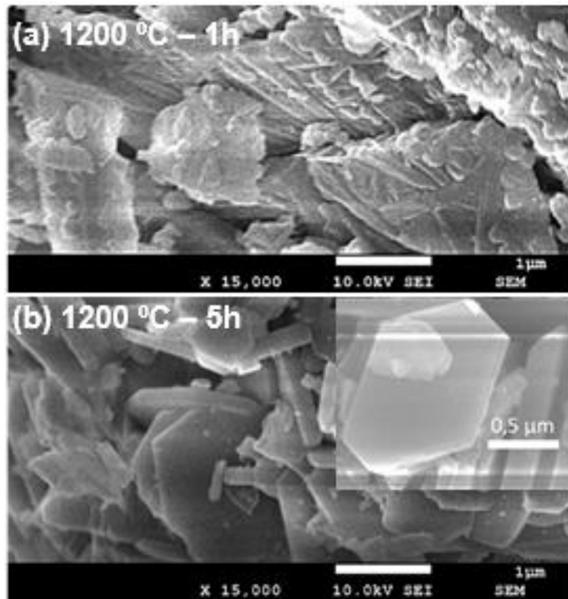


Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu BAM:0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) theo nhiệt độ và thời gian ủ khác nhau trong môi trường không khí.

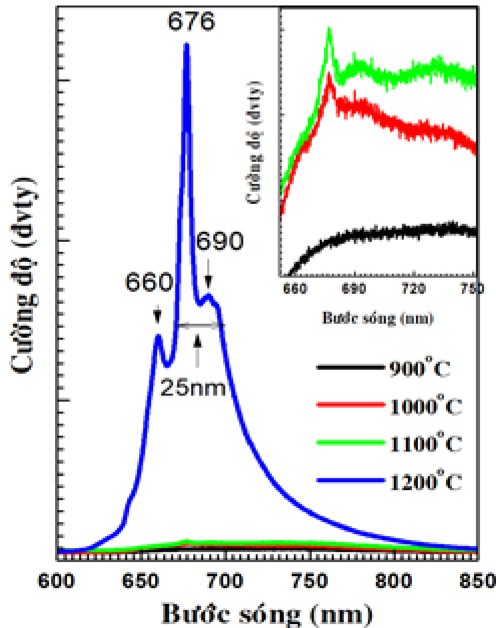
Hình thái và kích thước vật liệu khi được ủ nhiệt 1200 °C trong không khí theo thời gian 1 và 5 giờ thể hiện qua ảnh FESEM hình 4. Kết quả cho thấy ở thời gian 1 giờ, vật liệu có dạng hạt, kích thước khoảng 100 - 200 nm, phân bố không đều trên các tấm có hình dạng không xác định. Khi tăng thời gian ủ lên, các hạt có xu hướng cụm lại với nhau tạo thành các đám hạt và dần chuyển sang dạng tấm hoặc đĩa mỏng lục giác với bề dày khoảng 200 nm, đường kính từ một đến vài µm khi thời gian ủ là 5 giờ. Biên giữa các hạt vật liệu khá rõ ràng. Như vậy cấu trúc tinh thể haxagonal của vật liệu BAM chế tạo bằng phương pháp sol-gel citrate được kết tinh tốt trong thời gian ủ khá dài ở nhiệt độ cao.

Phổ phát huỳnh quang của mẫu BAM: 0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) theo nhiệt độ ủ nhiệt trong một giờ ở môi trường không khí như hình 5. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ ủ dưới 1200 °C, huỳnh quang do phát xạ của ion Mn^{4+} trong mạng nền rất yếu, không đáng kể, mặc dù bắt đầu xuất hiện đỉnh phát xạ đặc trưng ở 1000 °C. Khi nhiệt độ ủ tăng lên 1200 °C, pha BAM hình thành tương đối hoàn chỉnh, do đó phổ phát xạ của ion

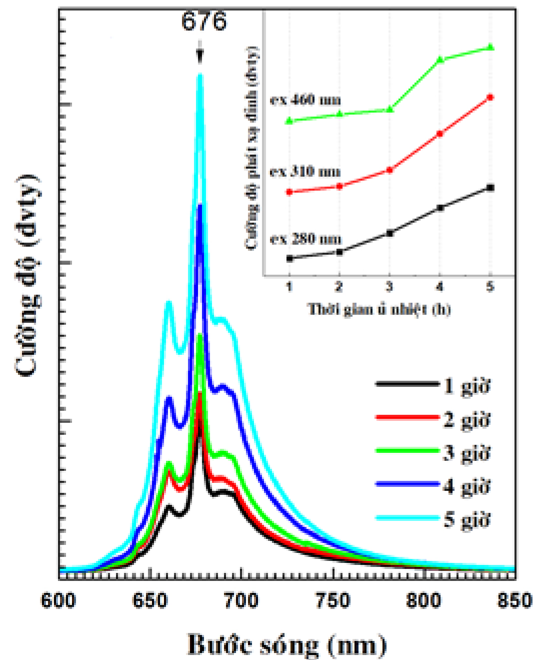
Mn^{4+} khá rõ nét với ba đỉnh 660, 676 và 690 nm do chuyển dời $^2E \rightarrow {}^4A_2$ với bán độ rộng của vạch phát xạ khá hẹp ~ 25 nm. Các kết quả này thu được tương tự như các công bố [7,9,10].



Hình 4: Ảnh FESEM của mẫu BAM:0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) khi ủ nhiệt 1200 °C trong không khí theo thời gian: (a). 1 giờ, (b). 5 giờ.



Hình 5: Phổ PL của mẫu BAM: 0,02(Mn4+,Mg2+) khi ủ nhiệt 1 giờ trong không khí được kích thích bởi bước sóng 310 nm theo nhiệt độ ủ.

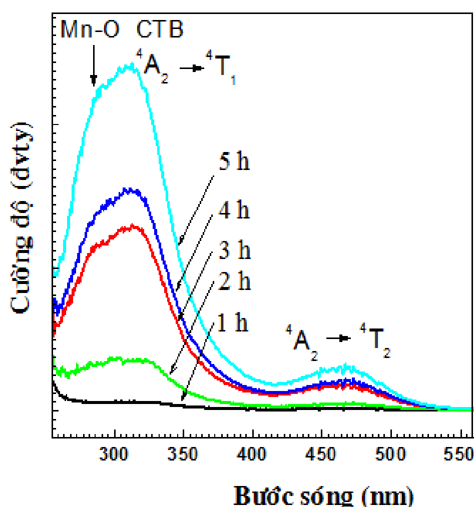


Hình 6: Phổ PL của mẫu BAM: 0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) khi ủ nhiệt trong không khí được kích thích bởi bước sóng 310 ở 1200 °C theo thời gian ủ.

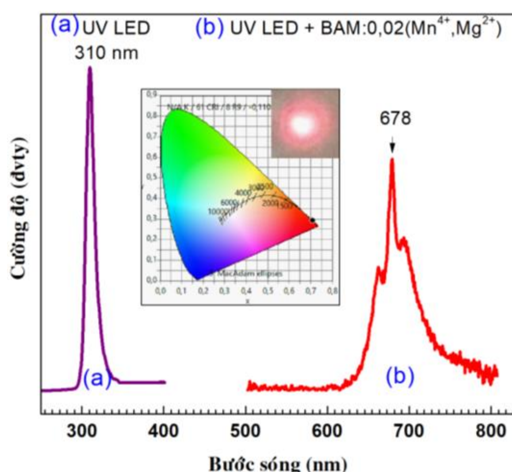
Thực hiện ủ nhiệt ở 1200 °C trong các khoảng thời gian từ 1 giờ đến 5 giờ, kết quả phổ PL như hình 6. Kết quả phổ huỳnh quang cho thấy hình dạng phổ không thay đổi, chứng tỏ cấu trúc tinh thể mạng nền ổn định và không bị thay đổi theo thời gian ủ nhiệt ở 1200 °C. Ngoài ra, không có phát hiện rõ ràng nào đối với phổ mà được cho là đóng góp phát xạ do tồn tại pha tạp $BaAl_2O_4$. Hình chèn nhỏ bên góc phải thể hiện sự so sánh cường độ phát xạ tại đỉnh 676 nm theo thời gian ủ, cho kết quả tương tự như trên trong cả hai bước sóng kích thích 280 và 460 nm.

Hình dạng và cường độ phổ hấp thụ kích thích tại đỉnh 676 nm khi ủ nhiệt 1200 °C trong các khoảng thời gian khác nhau như hình 7. Kết quả cho thấy chỉ xuất hiện hai vùng hấp thụ cơ bản là vùng UV và vùng xanh lam đặc trưng cho các chuyển dời hấp thụ của Mn^{4+}.

Vùng hấp thụ UV có cường độ lớn, được giải thích gồm các đỉnh hấp thụ liên quan đến sự chuyển mức năng lượng giữa các trạng thái của ion Mn^{4+}: Mn^{4+}–O^{2-} (Mn-O charge-transfer band) (< 300nm), $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (~335bnm). Vùng hấp thụ xam lam (blue) tương ứng với chuyển mức trạng thái $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$. Hình dạng phổ hấp thụ không thay đổi với cường độ tăng dần theo thời gian ủ, kết quả này khá phù hợp với các phân tích ở trên.



Hình 7: Phổ PLE tại đỉnh 676 nm của mẫu BAM: 0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) khi ủ nhiệt 1200 °C trong môi trường không khí theo thời gian ủ.



Hình 8: (a). Phổ chip LED UV 310 nm, (b). Hình dạng phổ phát xạ của mẫu BAM:0,02(Mn^{4+},Mg^{2+}) được kích thích bởi LED UV 310 nm. Hình chèn ở giữa là tọa độ màu và hình ảnh đang phát sáng của mẫu bột khi phủ lên chip LED, dòng 70 mA.

Phổ PLE của vật liệu cho thấy khả năng sử dụng các chip UV LED và Blue LED đều có thể kích thích phát quang vật liệu, tạo tiềm năng ứng dụng vật liệu để chế tạo WLED. Với ưu thế vượt trội về cường độ PL, chúng tôi đã chọn mẫu BAM: 0,02(Mn^{4+}, Mg^{2+}) ủ nhiệt 1200 ºC trong thời gian 5 giờ để tiến hành thử nghiệm trên các chip LED. Kết quả phổ phát xạ được kích thích bởi LED UV 310 nm từ hệ đo quả cầu tích phân tại Viện AIST-ĐH Bách khoa Hà Nội được điều khiển bởi hệ phần mềm Rad OMA GS-1290 Spectradiameter như hình 8. Kết quả thử nghiệm trên chip LED UV 310 nm được kích thích bởi dòng 70 mA cho thấy vật liệu phát xạ vùng đỏ xa với tọa độ màu (~0,3;~0,7). Như vậy, kết quả thử nghiệm bước đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng rất lớn của vật liệu trong chế tạo các WLED ấm có chỉ số CRI cao và cả các LED chuyên dụng cho cây trồng.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu BAM đồng pha tạp ion Mn^{4+}, Mg^{2+} phát xạ đỏ (~676nm) bằng phương pháp sol-gel citrate kết hợp ủ nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau trong môi trường không khí. Cường độ phát quang của vật liệu được tối ưu ở điều kiện tỉ lệ số mol giữa axit citric và sản phẩm là 3:1; tỉ lệ đồng pha tạp x = 0,02. Nhiệt độ và thời gian ủ mẫu được nghiên cứu khá hệ thống, và cần khảo sát, thử nghiệm ở các nhiệt độ cao hơn 1200 ºC. Kết quả thử nghiệm trên chip LED cho thấy ưu thế ứng dụng rất lớn của vật liệu phát xạ đỏ BAM: (Mn^{4+}, Mg^{2+}) trong việc chế tạo các WLED ấm có chỉ số hoàn màu cao.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ kinh phí của đề tài Nafosted, mã số 103.02-2018.53.

Tài liệu tham khảo

1. L. Wang, L. Yuan, Y. Xu, R. Zhou, B Y. Qu, N. Ding, M. Shi, B. Zhang, Y. Chen, Y. Jiang, D. Wang, J. Shi, Appl. Phys. A, 117, 1777–1783 (2014).

2. X. Ding, G. Zhu, W. Geng, Q. Wang, Y. Wang, Inorganic Chemistry, 55, 154-162 (2016).

3. C.C Lin, R. Liu, Physical chemistry letters, 2, 1268–1277 (2011).

4. D. Chen, Y. Zhou, J. Zhong, RSC Advanced, doi: 10.1039/C6RA19584A (2016).

5. M. Astier, E. Garbowski, Catalysis Letters, 95, pp. 31–37 (2004).

6. M.G. Brik, S.J. Camardello, A.M. Srivastava, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 4 (3), 39–43 (2015).

7. B. Wang, H. Lin, F. Huang, J. Xu, H. Chen, Z. Lin, Y. Wang, Chemiscal materials, 28 (10), 3515–3524 (2016).

8. D.L. Dexter, The Journal of chemistry physical, 21, 836-850 (1953-2012).

9. H. Yamato, H. Takizawa, J. Fukushima, Ceramics International, 43 (9), 7147-7152 (2017).

10. Y. Xu, L. Wang, B. Qu, D. Li, J. Lu, R. Zhou,J Am Ceram Soc , 102, 2737-2744 (2018).

NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ TỔNG HỢP ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA HẠT NANO ZnO PHA TẠP Ga (GZO)

Huỳnh Thị Bích Hảo[1], Nguyễn Thị Thu Hiền[1,2], Hoàng Văn Hoàn[3], Ngô Văn Chính[3], Chu Đức Thành[3], Nguyễn Duy Cường[1]*

[1]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội;
[2]Khoa Kỹ thuật Điện, Trường Đại học Điện lực, Hà Nội;
[3]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Hà Nội.

*Email: cuong.nguyenduy@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, hạt nano ZnO pha tạp Ga (GZO) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân hủy với nồng độ 5% Ga ở các nhiệt độ khác nhau (từ 190 - 270 °C) trong dung môi oleylamine. Các đặc tính cấu trúc, hình thái và độ truyền qua được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) và phổ hấp thụ UV-Vis. Kết quả XRD cho thấy kích thước tinh thể thay đổi từ 12 - 17,7 nm khi tăng nhiệt độ tổng hợp. Các hạt nano GZO được phân tán trong dung môi isopropyl alcohol để tạo thành mực in và được phủ trên đế thủy tinh. Các phân tích phổ UV-Vis đã cho thấy hạt nano GZO có độ truyền qua cao trong vùng nhìn thấy (> 74% tại bước sóng 550 nm) và có độ rộng vùng cấm quang thay đổi (3,149 - 3,248 eV) khi nhiệt độ tổng hợp tăng dần từ 190 - 270 °C.

Từ khóa: Hạt nano GZO, oxit dẫn điện trong suốt (TCO), nhiệt phân hủy, tính chất quang.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, indium tin oxide (ITO) là TCO được sử dụng phổ biến nhất vì điện trở suất thấp (10^{-4} Ω.cm) và độ trong suốt cao (88%) ở vùng nhìn thấy [1]. Tuy nhiên, indium là một nguyên tố khan hiếm và đắt đỏ nên chi phí sản xuất ITO cao và màng ITO khá giòn nên khó khăn cho việc chế tạo và ứng dụng trên các đế dẻo. Do đó, việc tìm kiếm một vật liệu mới có khả năng thay thế cho ITO đang được các nhà khoa học quan tâm.

Kẽm oxit (ZnO) là một chất bán dẫn loại n và vùng cấm thẳng có độ rộng trong khoảng 3,2 - 3,4 eV ở nhiệt độ 300 K [2]. ZnO có nhiều ứng dụng trong cuộc sống và nhiều lĩnh vực như điện tử, quang phổ, quang xúc tác và cảm biến… Ngoài ra, ZnO còn có tiềm năng trong ứng dụng làm TCO vì có độ dẫn điện cao và độ truyền dẫn quang cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy [3]. Tuy nhiên, ZnO có điện trở suất khá cao (cỡ 10^{-3} Ω.cm) để làm một TCO [4]. Do đó, ZnO cần được pha tạp với các nguyên tố nhóm IIIA (như B, Al, In, Ga) để làm tăng độ dẫn điện và tính chất quang của vật liệu này. Trong số các nguyên tố này, Ga là nguyên tố pha tạp được cho hiệu quả nhất vì bán kính ion và cộng hóa trị của Ga tương ứng là 0,62 Å và 1,26 Å, gần với Zn (0,74 Å và 1,31 Å) [5] và chiều dài liên kết cộng hóa trị của Ga-O (1,92 Å) cũng tương đồng Zn-O (1,97 Å) [6, 7]. Do đó, Ga^{3+} có thể được thay thế cho Zn^{2+} mà không làm biến dạng mạng tinh thể ban đầu.

Hiện nay, có rất nhiều phương pháp chế tạo hạt nano ZnO pha tạp Ga (GZO) như phương pháp đồng kết tủa [2], phương pháp phun nóng [8], phương pháp nhiệt phân polyme [9]… Trong đó, phương pháp phân hủy nhiệt (thermal decomposition method) có nhiều ưu điểm như nhiệt độ tổng hợp thấp, thiết bị đơn giản, dễ chế tạo và chi phí thấp. Trong phương pháp này, khi chế tạo hạt nano GZO thì nồng độ pha tạp Ga và nhiệt độ tổng hợp là hai thông số quan trọng cần khảo sát. Trong một bài báo khác, chúng tôi đã báo cáo các đặc tính hình thái, cấu trúc và tính chất quang của hạt nano GZO được khảo sát theo nồng độ pha tạp Ga và nhận thấy tại nồng độ 5% Ga có độ tuyền qua đạt giá trị tốt nhất. Trong báo cáo này chúng tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tổng hợp hạt nano GZO nhằm cải thiện các đặc tính cấu trúc tinh thể, kích thước hạt và tính chất quang học của nó.

THỰC NGHIỆM

Hạt nano GZO được tổng hợp từ các tiền chất ban đầu gồm: zinc (II) acetylacetonate ($Zn(acac)_2$, > 96%, Nhật Bản), gallium (III) acetylacetonate ($Ga(acac)_3$, 99,99%, Nhật Bản). Nồng độ pha tạp của Ga được cân theo tỉ lệ mol: [Ga]/[Ga + Zn] = 5% đã được lựa chọn để tổng

hợp hạt GZO bằng phương pháp phân hủy nhiệt. Các tiền chất Zn(acac)$_2$, Ga(acac)$_3$ được cân và cho vào bình ba cổ cùng với 20 ml dung môi oleylamine (OLA, 80 - 90%, Acros Organics). Hỗn hợp trên được khuấy đều ở nhiệt độ 60 °C cho đến khi tan hết và tạo thành dung dịch đồng nhất trong suốt (khoảng 15 phút). Sau đó, dung dịch được nâng lên các nhiệt độ khác nhau từ 190 - 270 °C giữ trong 1 giờ. Tiếp theo, dung dịch được làm nguội từ từ về nhiệt độ phòng (khoảng < 40 °C). Quá trình tổng hợp được thực hiện hoàn toàn trong môi trường khí N_2. Sau đó, dung dịch được rửa, ly tâm 3 lần (5500 rpm) với hỗn hợp 4 ml n-Hexan và 16 ml isopropyl alcohol (IPA) nhằm loại bỏ dung môi và sấy khô mẫu bằng khí N_2 để thu hạt nano GZO. Cuối cùng, hạt nano GZO được phân tán lại vào dung môi IPA để tạo màng trên đế thủy tinh.

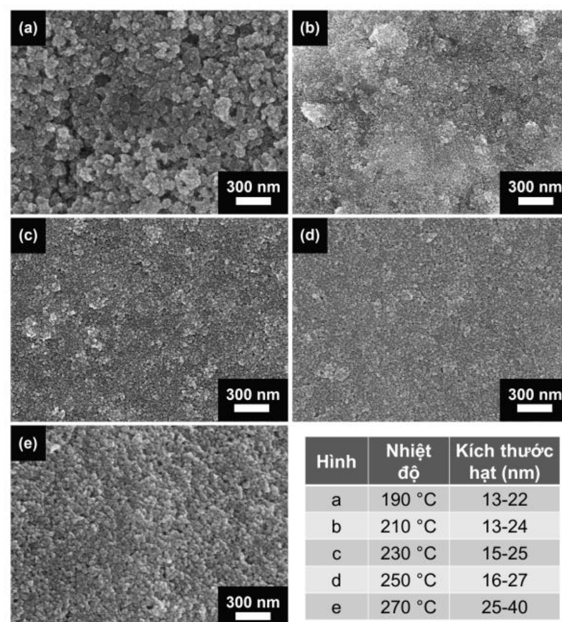
Hình thái và kích thước của hạt nano GZO được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (JEOL JSM-7600F, Mỹ) của Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (HUST). Cấu trúc của hạt GZO được đo bằng máy nhiễu xạ tia X (XRD-Siemen D-5005) với tia bức xạ là Cu-Kλ (λ = 1,54056 Å) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ hấp thụ UV-Vis của hạt nano GZO được ghi nhận trên thiết bị Cary 5000 UV-Vis-NIR của Viện Vật lý - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc và hình thái của hạt nano GZO

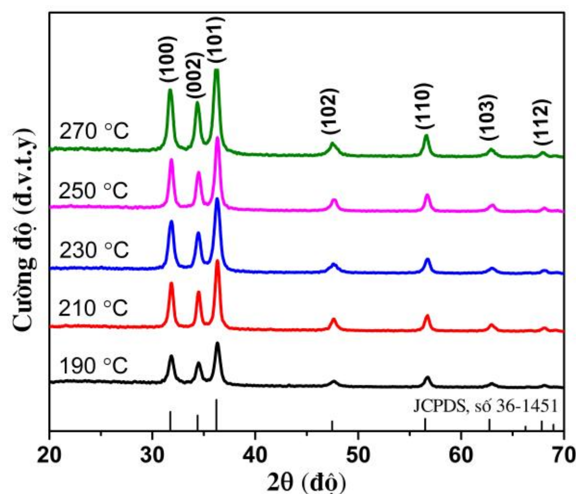
Các hạt nano GZO được ứng dụng làm vật liệu nanocomposit trong lĩnh vực màng mỏng TCO thường kích thước khá nhỏ (< 30 nm) và hình dạng đồng đều. Để đánh giá sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên hình thái của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo FE-SEM và thu được kết quả như hình 1.

Kết quả ảnh FE-SEM cho thấy hạt được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau thì hạt nano GZO có sự khác biệt rõ rệt về hình thái và kích thước, cụ thể: ở nhiệt độ 190 °C có kích thước khá nhỏ nhưng lại kết đám với nhau nên các biên hạt không rõ ràng như các mẫu còn lại ở hình 1 (b, c, d và e) đều có dạng gần hình cầu, tương đối đồng đều. Ngoài ra, ảnh FE-SEM cho ta thấy khi nhiệt độ thay đổi từ 190 - 270 °C thì kích thước hạt nano GZO cũng thay đổi và có xu hướng tăng dần khi nhiệt độ tăng.



Hình	Nhiệt độ	Kích thước hạt (nm)
a	190 °C	13-22
b	210 °C	13-24
c	230 °C	15-25
d	250 °C	16-27
e	270 °C	25-40

Hình 1: Ảnh FE-SEM của hạt nano GZO được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau: (a) 190 °C, (b) 210 °C, (c) 230 °C, (d) 250 °C và (e) 270 °C.



Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của hạt GZO được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

Hình 2 là giản đồ XRD của các mẫu GZO được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau. Từ kết quả XRD, ta thấy các mẫu đều xuất hiện các đỉnh đặc trưng tại vị trí các góc 31,83°, 34,50°, 36,36°, 47,59° và 56,73° tương ứng với các mặt tinh thể (100), (002), (101), (102) và (110) của vật liệu ZnO có cấu trúc lục giác wurzite (theo thẻ chuẩn JCPDS, số 36-1451). Mặc khác, không có bất kỳ đỉnh nhiễu xạ của các pha khác chẳng hạn như $Zn_{1-x}Ga_xO_4$ và Ga_2O_3. Điều này cho thấy khi nhiệt độ thay đổi và với nồng độ 5% Ga pha tạp vào ZnO thì mạng tinh thể của GZO không thay đổi. Ngoài ra, các mẫu đều có các đỉnh đặc trưng có cường độ mạnh và sắc nét

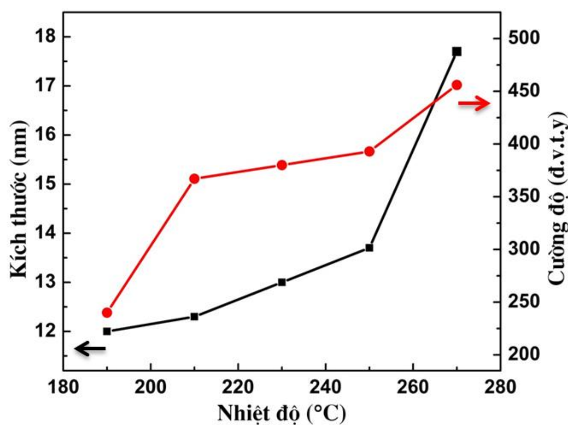
nên có thể nói rằng các hạt GZO được kết tinh rất tốt. Kích thước tinh thể trung bình của tất cả các mẫu có thể được xác định từ công thức Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda_{Cu}}{B\cos\theta_B} \qquad (1)$$

Với: D là kích thước tinh thể (nm), K là hằng số phụ thuộc dạng tinh thể (K = 0,9), λ_{Cu} là bước sóng bức xạ (λ_{Cu} = 0,154064 nm), B là bán độ rộng phổ của vạch đặc trưng (FWHM), tức là độ rộng tại nửa độ cao của peak cực đại (radian), θ_B là góc nhiễu xạ Bragg ứng với peak cực đại (độ).

Hạt GZO có kích thước tinh thể trung bình được tính từ đỉnh đặc trưng có cường độ cao nhất (101) ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau: 190 °C, 210 °C, 230 °C, 250 °C và 270 °C tương ứng là 12 nm, 12,3 nm, 13 nm, 13,7 nm và 17,7 nm. Kết quả này phù hợp với sự tăng kích thước hạt đã được trình bày bởi ảnh FE-SEM.

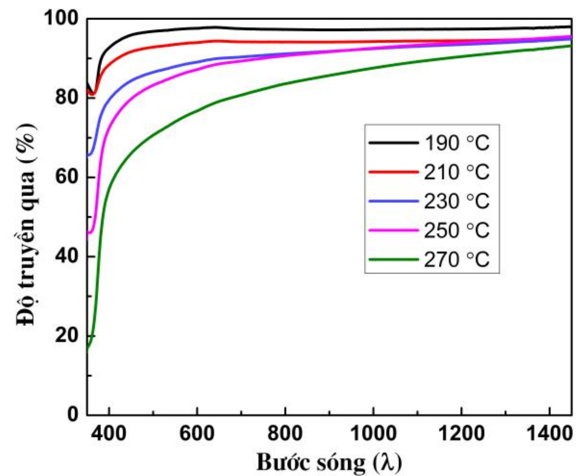
Hình 3 cho thấy cường độ của các đỉnh đặc trưng thay đổi theo nhiệt độ tổng hợp, mà kích thước tinh thể lại phụ thuộc vào nhiệt độ tổng hợp. Như vậy, ta có thể khẳng định khi kích thước tinh thể trung bình càng lớn thì cường độ đỉnh càng cao, tức là độ kết tinh càng tốt.



Hình 3: Biểu đồ so sánh cường độ đỉnh nhiễu xạ và kích thước tinh thể trung bình của hạt ở các nhiệt độ tổng hợp khác nhau.

Tính chất quang của hạt nano GZO

Để nghiên cứu sự ảnh hưởng của nhiệt độ tổng hợp đến độ truyền qua của hạt nano GZO, chúng tôi thực hiện phép đo UV-Vis trong khoảng bước sóng từ 350-1450 nm và kết quả được thể hiện trong hình 4.

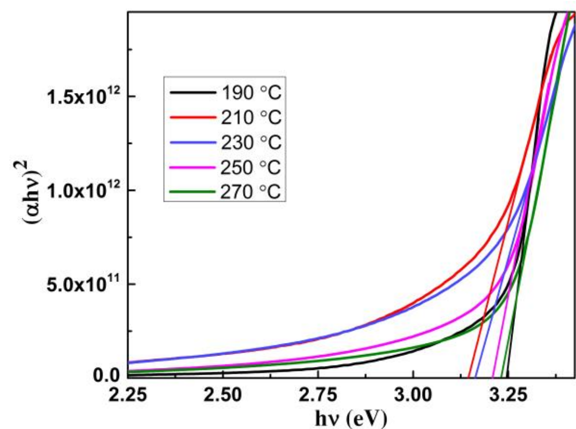


Hình 4: Phổ truyền qua của hạt GZO được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

Kết quả từ phổ UV-Vis cho thấy hạt nano GZO được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau thì có độ truyền qua khác nhau, khi nhiệt độ càng tăng thì độ truyền qua càng giảm. Cụ thể, giá trị độ truyền qua của hạt nano GZO tại bước sóng 550 nm là 97,3%, 93,5%, 88%, 85,5% và 74% ở các điều kiện nhiệt độ 190 °C, 210 °C, 230 °C, 250 °C và 270 °C tương ứng. Điều này được cho là độ truyền qua phụ thuộc vào sự tăng kích thước của hạt nano GZO và kết quả này phù hợp với số liệu tính được từ ảnh FE-SEM và giản đồ XRD. Ngoài ra, hệ số hấp thụ (α) là một hàm của năng lượng photon (hν) có thể được xác định trong biểu thức:

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \qquad (2)$$

Trong đó: A là hằng số và công thức (2) chỉ dùng cho các chất bán dẫn có vùng cấm trực tiếp.



Hình 5: Sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon (hν) đối với các hạt GZO được tổng hợp ở các nhiệt độ khác nhau.

Hình 5 mô tả sự phụ thuộc $(\alpha h\nu)^2$ vào năng lượng photon (hν) đối với các hạt nano GZO được tổng hợp ở các nồng độ khác nhau. Kết quả cho thấy rằng, độ rộng vùng cấm quang của các hạt GZO được thu hẹp và mở rộng ra khi nhiệt độ tổng hợp thay đổi. Cụ thể, độ rộng vùng cấm quang của hạt nano GZO ở nhiệt độ 190 °C, 210 °C, 230 °C, 250 °C và 270 °C lần lượt là 3,248 eV, 3,149 eV, 3,162 eV, 3,205 eV và 3,230 eV. Sự thay đổi độ rộng vùng cấm quang của chất bán dẫn được giải thích bằng hai lý thuyết nổi tiếng: hiệu ứng Burstein-Moss (BM) [10, 11] và hiệu ứng tái chuẩn hóa vùng cấm (BGR) [12, 13]. Hiệu ứng BM liên quan đến việc mở rộng khoảng cách của vùng cấm, trong khi BGR có liên quan đến hiệu ứng thu nhỏ và cả hai hiệu ứng này cùng tác động lên vùng cấm của vật liệu. Như vậy, kết quả thực nghiệm của chúng tôi cho thấy rằng hiệu ứng BM chiếm ưu thế hơn.

KẾT LUẬN

Hạt nano ZnO pha tạp Ga (GZO) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân hủy với nồng độ 5% Ga ở các nhiệt độ khác nhau (từ 190 - 270 °C) trong dung môi oleylamine. Hình thái và cấu trúc của hạt nano thay đổi theo nhiệt độ, kích thước tinh thể tăng dần từ 12 - 17,7 nm khi tăng nhiệt độ tổng hợp. Ngoài ra, hạt nano GZO có độ truyền qua cao trong vùng nhìn thấy, lớn hơn 90% tại nhiệt độ tổng hợp 190 °C. Điều này cho thấy, các hạt nano GZO có tiềm năng để làm vật liệu nanocomposit và ứng dụng trong lĩnh vực TCO.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.45.

Tài liệu tham khảo

1. Du Ahn Byung, Oh Sang Hoon, Lee Choong Hee, Kim Gun Hee, Kim Hyun Jae, Lee Sang Yeol, Influence of thermal annealing ambient on Ga-doped ZnO thin films, Journal of Crystal Growth, 309, 2, 128-133 (2007).
2. K. Chongsri, W. Pecharapa, Structural Properties of Ga-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Co-Precipitation Process, Integrated Ferroelectrics, 165, 1, 159-166 (2015).
3. E. Fortunato, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, G. Gonçalves, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications, Applied Physics A, 96, 1, 197-205 (2009).
4. J. Ungula, B. F. Dejene, H. C. Swart, Effect of annealing on the structural, morphological and optical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by reflux precipitation method, Results in Physics, 7, 2022-2027 (2017).
5. Abeer Z. Barasheed, S. R. Sarath Kumar, Husam N. Alshareef, Temperature dependent thermoelectric properties of chemically derived gallium zinc oxide thin films, Journal of Materials Chemistry C, 1(26), 4122-4127 (2013).
6. Shuqun Chen, Giorgio Carraro, Davide Barreca, Andrei Sapelkin, Wenzhi Chen, Xuan Huang, Qijin Cheng, Fengyan Zhang, Russell Binions, Aerosol assisted chemical vapour deposition of Ga-doped ZnO films for energy efficient glazing: effects of doping concentration on the film growth behaviour and opto-electronic properties, Journal of Materials Chemistry A, 3, 24, 13039-13049 (2015).
7. H. Mahdhi, Z. Ben Ayadi, J. L. Gauffier, K. Djessas, S. Alaya, Influence of sputtering power on the properties of thin layers of GZO for photovoltaic applications, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, 5, 3336-3343 (2015).
8. Wei Hao, Li Meng, Ye Zichao, Yang Zhi, Zhang Yafei, Novel Ga-doped ZnO nanocrystal ink: Synthesis and characterization, Materials Letters, 65, 3, 427-429 (2011).
9. Li Yuan-Qing, Yong Kang, Xiao Hong-Mei, Ma Wang-Jing, Zhang Guang-Lei, Fu Shao-Yun, Preparation and electrical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by a polymer pyrolysis method, Materials Letters, 64, 15, 1735-1737 (2010).
10. Burstein Elias, Anomalous optical absorption limit in InSb, Physical Review, 93, 3, 632-633 (1954).
11. T. S. Moss, The interpretation of the properties of indium antimonide, Proceedings of the Physical Society. Section B, 6, 10, 775-782 (1954).
12. Y. Dou, T. Fishlock, R. G. Egdell, D. S. L. Law, G. Beamson, Band-gap shrinkage in n-type-doped CdO probed by photoemission spectroscopy, Physical Review B, 55, 20, R13381 (1997).
13. Jeon Ju-Won, Jeon Dae-Woo, Sahoo Trilochan, Kim Myoung, Baek Jong-Hyeob, Hoffman Jessica Lynn, Kim Nam Soo, Lee In-Hwan, Effect of annealing temperature on optical band-gap of amorphous indium zinc oxide film, Journal of Alloys Compounds, 509, 41, 10062-10065 (2011).

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA THÀNH PHẦN VÀ ĐỘ ẨM LÊN CẢM BIẾN NHẠY KHÍ DỰA TRÊN VẬT LIỆU TỔ HỢP CNT/WO_3

Dương Vũ Trường[1,2,*], Nguyễn Công Tú[2], Lưu Thị Lan Anh[2], Nguyễn Đức Chiến[2], Lương Hữu Bắc[2], Nguyễn Hữu Lâm[2*]

[1]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, 298 Cầu Diễn, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.
[2]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: truongvatly@haui.edu.vn (D.V. Trường); lam.nguyenhuu@hust.edu.vn (N.H. Lâm)

Tóm tắt:

Cảm biến khí kiểu điện trở dựa trên vật liệu tổ hợp từ ống nano cácbon và ôxit kim loại bán dẫn WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp hóa học. Cấu trúc vật liệu tổ hợp được nghiên cứu thông qua các phép đo chụp ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao (HR-SEM), phổ Raman,… Ảnh hưởng của tỉ lệ vật liệu trong tổ hợp, độ ẩm môi trường làm việc tới các đặc trưng nhạy khí NH_3 của cảm biến khí được nghiên cứu và khảo sát thông qua phép đo sự thay đổi điện trở theo nồng độ khí thử NH_3. Kết quả cho thấy mẫu tổ hợp 5% CNT và 95% WO_3 cho đặc trưng nhạy khí tốt nhất với độ đáp ứng tăng ~ 230 lần so với cảm biến dựa trên CNT thuần, và ~ 11 lần cảm biến dựa trên WO_3 thuần. Cơ chế làm tăng độ đáp ứng sẽ được thảo luận trong bài.

Từ khóa: CNT, WO_3, cảm biến nhạy khí NH_3, vật liệu tổ hợp.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, ô nhiễm không khí đã trở thành một trong những vấn đề lớn trên thế giới. Trong khí quyển, sự xuất hiện của các khí độc hại như NO_x, CO, CO_2, CH_4, SO_2, NH_3, LPG, H_2… - các khí được thải ra bởi ngành công nghiệp, nông nghiệp, giao thông và hoạt động của núi lửa - ngày càng nhiều [1]. Các khí này không những ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người mà còn là nguyên nhân gây ra hiệu ứng nhà kính, biến đổi khí hậu, ô nhiễm không khí và nguồn nước, cũng như làm ô nhiễm thực phẩm. Các ảnh hưởng tiêu cực trên dẫn đến việc phát thải khí trong không khí cần phải được xác định, định lượng để kiểm soát.

Một số nỗ lực đã được thực hiện để kiểm soát khí thải, một trong số đó là phát triển các cảm biến khí để theo dõi nồng độ các loại khí trong khí thải. Cảm biến khí dễ chế tạo, có thể hoạt động ở nhiệt độ thấp, ổn định và có thể phát hiện khí trong một phổ rộng là cần thiết. Phương pháp nhận biết khí có thể chia làm hai loại: i) bởi thay đổi đặc tính điện của vật liệu; ii) bởi sự thay đổi tính chất vật lý khác của vật liệu. Trong đó loại cảm biến ban đầu được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi vì chế tạo dễ dàng và chi phí thấp. Trong các loại vật liệu cảm biến khí, ô xít kim loại bán dẫn, đặc biệt là ôxít kim loại chuyển tiếp như CuO, NiO, SnO_2, ZnO, WO_3, … là vật liệu được sử dụng nhiều nhất. Cảm biến dựa trên vật liệu ôxít kim loại chuyển tiếp có độ nhạy cao và giá thành tương đối thấp. Các cảm biến này có thể phát hiện các chất khí như NO_2, SO_2, CO, CO_2, CH_4, NH_3, H_2S… Nhược điểm của các cảm biến dùng ôxít kim loại là có nhiệt độ hoạt động tương đối cao, tiêu thụ nhiều năng lượng [2-4].

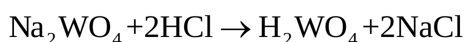
Ống nano các bon (CNT) kể từ khi được phát hiện năm 1991 đã được dùng như một vật liệu cảm biến khí. Ống nano các bon có ưu điểm là cấu trúc một chiều (1D), có tính bán dẫn, diện tích riêng lớn nên gần như cả bề mặt của nó có thể tiếp xúc với khí xung quanh. Cảm biến sử dụng CNT có hạn chế là độ đáp ứng thấp [5,6]. Để tăng độ đáp ứng của cảm biến, nhiều nỗ lực nghiên cứu đã được thực hiện bằng cách biến tính vật liệu này như phủ hạt nano kim loại hay tổ hợp với ôxít bán dẫn... [7-10] Nằm trong xu hướng đó, chúng tôi tiến hành chế tạo và khảo sát vật liệu tổ hợp dựa trên vật liệu ôxít vonfram (WO_3) có cấu trúc dạng hạt nano và ống nano các bon nhằm ứng dụng trong chế tạo cảm biến khí. Mục tiêu của việc tổ hợp nhằm thu được vật liệu làm việc ở nhiệt độ phòng và có độ đáp ứng tốt với khí NH_3.

THỰC NGHIỆM

Đế linh kiện được sử dụng là phiến SiO_2/Si được phủ niken (Ni) đóng vai trò làm chất xúc tác cho quá trình tổng hợp CNT. Lớp kim loại Ni được hình thành bằng phương pháp bốc bay chùm điện tử, sử dụng hệ BOC EDWARDS A500. Độ dày của lớp kim loại Ni làm chất xúc tác có giá trị trong khoảng 1-5 nm, được xác định bằng hệ vi

cân thạch anh (QCM). Tiếp theo đế điện cực được đưa vào bên trong buồng phản ứng của hệ lắng đọng pha hơi hóa học (CVD) – hệ nằm ngang với 1 đầu khí vào, 1 đầu khí ra. Khí sử dụng để phản ứng tạo CNT là axetylen (C_2H_2), thời gian phản ứng là 20 phút ở nhiệt độ 750 ^oC. Khí nitơ (N_2) được sử dụng làm khí mang trong suốt quá trình tổng hợp để truyền tải khí phản ứng cũng như bảo vệ CNT mới hình thành khỏi bị ôxy hóa. Màng CNT thu được trên đế có điện cực sẽ được ủ trong môi trường không khí ở 400 ^oC để khử các bon vô định hình, hình thành trong quá trình tổng hợp CNT.

Vật liệu nano WO_3 được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt thủy phân. Cụ thể như sau: hòa tan 8,25g $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$ vào 25 ml nước cất hai lần, khuấy đều hỗn hợp trong 15 phút. Dung dịch thu được là $NaWO_4$ 1M không màu. Nhỏ từ từ 45 ml dung dịch axít HCl vào dung dịch trên, sử dụng máy khuấy từ để axít hóa dung dịch theo phản ứng:



$$Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow H_2WO_4 + 2NaCl$$

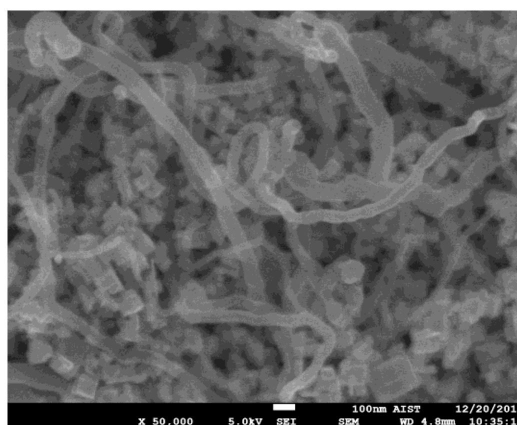
Sau phản ứng, kết tủa tạo thành là axít vonframic H_2WO_4 tạo thành huyền phù và có xu hướng kết tụ lại. Sử dụng máy khuấy từ để khuấy dung dịch trong 4 giờ để đánh tan kết tủa. Tiếp theo, cho dung dịch thu được vào bình thủy nhiệt bằng telflon, nhiệt thủy phân trong 24 giờ ở nhiệt độ 150 °C. Kết thúc là quá trình làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được có dạng kết tủa màu vàng. Kết tủa thu được đem lọc rửa với nước cất và giấy lọc trong 5 lần để loại bỏ các ion như Na^+, Cl^-, H^+… Sau khi lọc, sản phẩm thu được đem sấy khô ở 80 °C trong 24 giờ. Sản phẩm thu được sau cùng là bột WO_3 có dạng hạt hình khối.

Các mẫu tổ hợp CNT và WO_3 được tạo ra theo tỉ lệ khối lượng, các bước được tiến hành cụ thể như sau: Đầu tiên, phân tán đồng đều 0,5 g CNT trong 1 ml dung dịch DMF và 0,5 g vật liệu WO_3 dạng khối trong 1 ml dung dịch DMF bằng rung siêu âm trong 2h. Thu được lọ dung dịch L1 và L2. Dùng micropipet lấy dung dịch từ lọ L1 và L2 để tạo thành các dung dịch tổ hợp của các vật liệu theo tỉ lệ phần trăm về khối lượng giữa CNT và WO_3. Các mẫu dung dịch này được nhỏ lên các điện cực răng lược rồi được ủ ở 300°C trong 4h. Các mẫu cảm biến dựa trên tổ hợp CNT/ WO_3 có tỉ lệ thành phần theo khối lượng là 100% CNT, 20%CNT-80%WO_3, 10%CNT-90%WO_3 , 5%CNT-95%WO_3 , 1%CNT-99%WO_3, và 100% WO_3.

Hình thái bề mặt và cấu trúc của màng vật liệu tổ hợp cũng như các vật liệu riêng rẽ được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (HR-SEM) và đo phổ Raman. Đặc tính nhạy khí NH_3 của các cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp được đo ở nhiệt độ phòng bằng hệ đo khí tĩnh, sử dụng thiết bị đo dòng/áp Keithley 6487 ghép nối máy tính. Nồng độ khí NH_3 đưa vào buồng khí được xác định bằng thiết bị cảnh báo khí Canada BW GasAlert Extreme NH_3. Độ ẩm của môi trường được đo bằng cảm biến SmartSensor AR827 với độ chính xác 0,1%.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

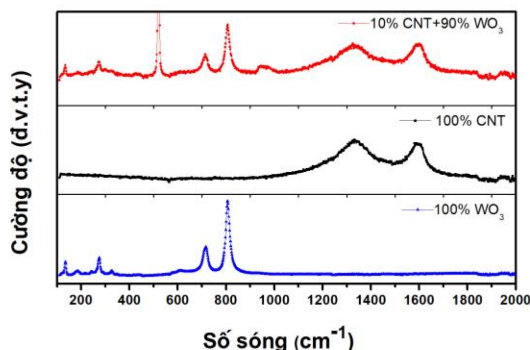
Hình 1 là ảnh HR-SEM của vật liệu tổ hợp CNT và WO_3. Hình ảnh cho thấy vật liệu WO_3 thu được có dạng hình khối vuông, sắc nét, không kết đám với kích thước nằm trong khoảng 70-100 nm. Trong khi đó các ống nano CNT với đường kính trong khoảng 50-80 nm, khá tương đồng kích thước các hạt WO_3 phân bố khá đồng đều. Sự phân bố này làm tăng khoảng không gian để các khí đo NH_3 có thể vào sâu bên trong khối vật liệu.



Hình 1: Ảnh HR-SEM vật liệu tổ hợp CNT/WO_3, các hạt WO_3 có kích thước phù hợp ống CNT được phân tán khá đồng đều trong tổ hợp.

Hình 2 là phổ Raman thu được của các mẫu hạt WO_3 (hình 2a), CNT (hình 2b) và vật liệu tổ hợp (hình 2c). Có thể thấy rằng, phổ nhận được đối với hạt nano WO_3 cho tín hiệu thu được rất mạnh, điều đó cho thấy tính tinh thể cao của WO_3. Các đỉnh đặc trưng của vật liệu này gồm các đỉnh cực đại ứng các số sóng 714 cm^{-1} và 806 cm^{-1} của các dao động co dãn dọc theo trục liên kết trong mặt phẳng của bát diện WO_6 và của liên kết W^{6+}-O- W^{6+}; các đỉnh yếu hơn ở các

số sóng tại giá trị 327 cm^{-1}, 274 cm^{-1} và 243 cm^{-1} ứng với các dao động biến dạng O-W^{6+}-O của các nguyên tử ôxi cầu nối giữa hai bát diện WO_6.



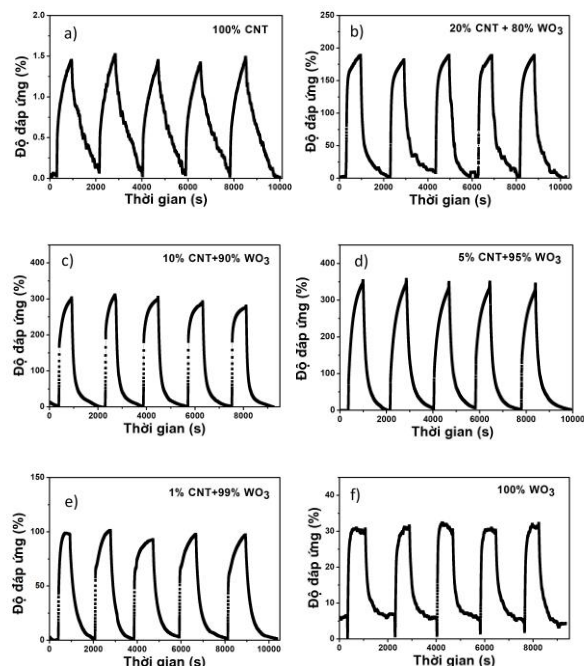
Hình 2: Phổ Raman của a) hạt nano WO_3, b) ống nano các bon và c) vật liệu tổ hợp CNT/WO_3.

Với CNT như trên hình 2b, hai đỉnh đặc trưng của ống nano các bon được xác định tại 1596 cm^{-1} (đỉnh G-band) ứng với cấu trúc tinh thể của CNT đa vách và 1327 cm^{-1} (đỉnh D-band) được xác định do cấu trúc bất trật tự của ống nano các bon, có thể từ các sai hỏng trong cấu trúc (thiếu liên kết, liên kết với oxy…). Với mẫu vật liệu tổ hợp WO_3-CNT, phổ Raman như hình 2c cho thấy đầy đủ các đỉnh đặc trưng của hai vật liệu thành phần. Đỉnh ở 500 cm^{-1} là tương ứng với đỉnh của đế silic.

Hình 3 thể hiện độ đáp ứng với khí NH_3 với nồng độ 60 ppm tại nhiệt độ phòng của các cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp CNT-WO_3 với tỉ lệ khối lượng khác nhau. Các phép đo độ đáp ứng của các mẫu cảm biến được thực hiện trong cùng môi trường có độ ẩm là 50%. Độ đáp ứng của cảm biến khí kiểu này - S(%) được định nghĩa là sự thay đổi điện trở của cảm biến khi có khí thử (R_g) và không có khí thử (R_0):

$$S(\%) = \frac{\left|R_g - R_0\right|}{R_0} * 100\%$$

Có thể thấy rằng, các cảm biến đều thể hiện tính bán dẫn loại p khi đáp ứng với khí NH_3. Trong các cảm biến khí, cảm biến với vật liệu tổ hợp tỷ lệ 5%CNT-95%WO_3 có độ đáp ứng tốt nhất trong các cảm biến khảo sát. Độ đáp ứng của mẫu này khoảng 350 % gấp ~230 lần độ đáp ứng của mẫu cảm biến dựa trên vật liệu 100% CNT và gấp ~11 lần độ đáp ứng của mẫu sử dụng vật liệu 100% WO_3. Trong khi đó, độ đáp ứng của các cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp 20%CNT-80%WO_3, 10%CNT-90%WO_3 và tổ hợp 1%CNT-99%WO_3 tương ứng là 192%, 307% và 100%, thấp hơn độ đáp ứng của mẫu nêu trên. Bên cạnh đó, thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi của các mẫu cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp có giá trị trung bình tương ứng 260s và 550s thấp hơn so với mẫu cảm biến chỉ có WO_3 là 340s và 930s; và chỉ bằng nửa thời gian đáp ứng 430s và thời gian hồi phục 1010s của mẫu cảm biến dựa trên vật liệu 100% CNT.

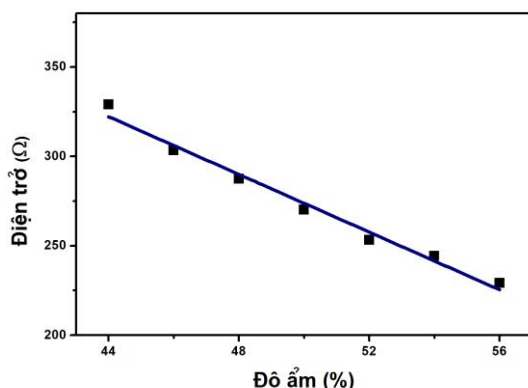


Hình 3: Độ đáp ứng với 60ppm khí NH_3 tại nhiệt độ phòng của cảm biến sử dụng CNT và WO_3 với tỉ lệ khối lượng khác nhau: 100% CNT (a), 20% CNT-80% WO_3 (b), 10% CNT-90% WO_3 (c), 5% CNT-95% WO_3 (d), 1% CNT-99% WO_3 (e), 100% WO_3 (f).

Sự tăng cường độ đáp ứng khí cũng như giảm thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục của cảm biến dựa trên vật liệu tổ hợp CNT-WO_3 được giải thích như sau: Ở nhiệt độ thấp, các nguyên tử O^-, O_2^-, O^{2-}, trên bề mặt WO_3 lấy điện tử làm cho bề mặt WO_3 thiếu điện tử, trở thành bán dẫn loại p ở lớp vỏ bên ngoài với lõi là bán dẫn loại n. Khi vật liệu hấp phụ khí NH_3, điện tử sẽ được truyền sang bề mặt làm nồng độ hạt tải trên bề mặt WO_3 giảm dẫn đến độ dẫn giảm. Như vậy ở nhiệt độ phòng, mỗi hạt nano WO_3 gồm ba lớp: lớp lõi là bán dẫn loại n, lớp vùng nghèo và lớp vỏ thể hiện tính bán dẫn loại p. Độ nhạy tăng cường của cấu trúc tổ hợp là do sự tồn tại của các chuyển tiếp giữa hai bán dẫn loại p là CNT-WO_3 cũng như sự dễ dàng truyền điện tích qua các ống CNT. Vật liệu tổ hợp làm tăng tiết diện tiếp xúc với khí thử, khoảng không gian mà các phân tử khí NH_3 có thể di chuyển cũng tăng lên, qua

đó làm tăng độ đáp ứng khí và làm giảm thời gian của quá trình hấp phụ/ nhả hấp phụ khí.

Khi hoạt động ở nhiệt độ phòng (~27 ^{o}C), ảnh hưởng của hơi nước lên tính chất điện của cảm biến phải được xét đến. Khảo sát sự thay đổi điện trở của màng vật liệu tổ hợp 5%CNT-95%WO_3 sử dụng làm cảm biến theo độ ẩm trong dải khảo sát từ 44% đến 56% chúng tôi thu được kết quả thể hiện trong hình 4.



Hình 4: Sự phụ thuộc điện trở vào độ ẩm môi trường của của màng vật liệu tổ hợp 5%CNT-95%WO_3 làm cảm biến khí đo tại nhiệt độ phòng.

Trong dải khảo sát sự phụ thuộc của điện trở cảm biến vào độ ẩm có dạng hàm bậc nhất, với hệ số góc 7,7 (Ω/%). Nói cách khác, độ ẩm cứ tăng 2% làm điện trở tăng khoảng 14,4 Ω. Khi khảo sát sự thay đổi điện trở của cảm biến với các nồng độ khí NH_3 thay đổi, hơi nước của khí NH_3 bão hòa sẽ theo cùng vào buồng đo, kết quả là độ ẩm trong buồng đo tăng 2% (ứng sự thay đổi điện trở R_g là 14,4 Ω), sự thay đổi này không ảnh hưởng nhiều đến độ đáp ứng khí của cảm biến khảo sát (350% với 60 ppm NH_3). Tuy nhiên giá trị này sẽ trở nên đáng kể và cần tính đến đối với các cảm biến có độ đáp ứng thấp.

KẾT LUẬN

Các cảm biến sử dụng vật liệu dựa trên ống nano các bon và WO_3 với tỉ lệ thành phần về khối lượng khác nhau được chế tạo và khảo sát với khí thử NH_3 ở nhiệt độ phòng. Các cảm biến dựa trên tổ hợp CNT-WO_3 có độ đáp ứng cao hơn so với cảm biến chỉ dựa trên một thành phần riêng lẻ. Các kết quả cũng cho thấy vật liệu tổ hợp với tỉ lệ 5%CNT-95% WO_3 có các đặc trưng về đáp ứng khí NH_3 tốt hơn so với các cảm biến được so sánh. Nguyên nhân là do sự trao đổi điện tử giữa CNT với lớp đảo mật độ trên bề mặt WO_3. Ảnh hưởng của độ ẩm môi trường lên tính chất nhạy khí của cảm biến cũng được khảo sát.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NAFOSTED, mã số 103.02-2019.13. Các tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ của Phòng thí nghiệm BKEMMA - Viện AIST, ĐHBK Hà Nội trong các phép đo ảnh hiển vi điện tử quét HR-SEM.

Tài liệu tham khảo

1. A. Abdelhalim, A. Abdellah, G. Scarpa and P. Lugli, Nanotechnology 25, 055208 (2014).

2. Hieu N V, Quang V V, Hoa N D, and Kim D, Current Applied Physics 11, 657 (2011).

3. Tong P V, Hoa N D, Duy N V, Le D T T, and Hieu N V, Sensors and Actuators B: Chemical 223, 453 (2016).

4. Li J, Liu X, Cui J, and Sun J, ACS Applied Materials & Interfaces 7, 10108 (2015).

5. Nguyen L H, Phi T V, Phan P Q, Vu H N, Nguyen-Duc C, and Fossard F, Physica E, 37, 54 (2007).

6. Truong Duong Vu, Tu Nguyen Cong, Bac Luong Huu, Chien Nguyen Duc, and Lam Nguyen Huu, J. Nanosci. Nanotechnol. 19, 7447 (2019).

7. Alexander G. Bannov ; Ondřej Jašek ; Anton Manakhov ; Marian Márik ; David Nečas ; Lenka Zajíčková, IEEE Sensors Journal, 17(7) 1964 (2017).

8. A. Gurlo, Nanoscale, 3, 154 (2011).

9. Deokar G, Vancsó P, Arenal R, Ravaux F, Casanova-Cháfer J, Llobet E, Makarova A, Vyalikh D, Struzzi C, Lambin P, Jouiad M, Colomer J-F, Adv. Mater. Interfaces, 4(24), 1700801 (2017).

10. Vu Truong Duong, Cong Tu Nguyen, Huu Bac Luong, Lan Anh Luu, Duc Chien Nguyen, Huu Lam Nguyen, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 10, 015001 (2019).

CHẾ TẠO TỔ HỢP CÁCBON (CNT, GO) / ÔXÍT KẼM (ZnO) SỬ DỤNG LÀM VẬT LIỆU CẢM BIẾN NHẠY KHÍ

Dương Vũ Trường[1,2], Nguyễn Mạnh Kiên[2], Bùi Thị Linh[2], Nguyễn Công Tú[2], Lương Hữu Bắc[2], Đỗ Đức Thọ[2], Nguyễn Hữu Lâm[2]*

[1]Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, Cầu Diễn, Hà Nội
[2]Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: liên hệ lam.nguyenhuu@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Tổ hợp trên cơ sở vật liệu có chứa cácbon (ống nano cácbon - CNT, graphene ôxít - GO) và ôxit kim loại bán dẫn - ôxit kẽm (ZnO) được tổng hợp bằng phương pháp hóa học sử dụng để làm vật liệu cảm biến nhạy khí. Cấu trúc vật liệu tổ hợp được nghiên cứu thông qua phép đo chụp ảnh hiển vi điện tử quét phân giải cao (HR-SEM). Tính chất nhạy khí, ảnh hưởng của các thành phần của vật liệu tổ hợp được khảo sát thông qua sự thay đổi điện trở của màng vật liệu làm cảm biến. Kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp ba thành phần CNT/GO/ZnO với tỷ lệ khối lượng 1:1:2 cho độ đáp ứng khí tốt nhất và giảm thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục của cảm biến.

Từ khóa: CNT, graphene ôxit, ôxit kim loại bán dẫn, cảm biến nhạy khí.

GIỚI THIỆU

Trong ngành công nghiệp khai thác mỏ hay trong công nghiệp bảo quản thực phẩm, người ta thường sử dụng khí amoniac (NH_3). Khí amoniac khi ở nhiệt độ thường là loại khí không màu, có mùi hăng khai, nhẹ hơn không khí và dễ dàng hòa tan trong nước, mũi người có thể nhận biết với nồng độ 50 ppm [1]. Tuy nhiên, đây là loại khí độc có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người khi nồng độ cỡ 2500 ppm. Do đó chúng ta cần nhận biết và kiểm soát để giữ cho sức khỏe và cuộc sống được an toàn. Một số cảm biến khí NH_3 sử dụng vật liệu ôxit kim loại bán dẫn như ZnO, SnO_2 hay WO_3… đều phải làm việc ở nhiệt độ cao ~ 200 ^oC [2-4].

Với mục đích giảm nhiệt độ làm việc của cảm biến khí NH_3 xuống mức nhiệt độ phòng, những nghiên cứu của các nhà khoa học tìm ra vật liệu mới đã được tiến hành nhằm bổ sung / thay thế cho vật liệu truyền thống nêu trên. Ống nano cácbon (CNT – carbon nanotubes) và graphene ôxit (GO) là các vật liệu trên cơ sở cácbon, đặc trưng cho vật liệu có cấu trúc thấp chiều (1D và 2D) cho thấy có khả năng nhạy khí và có tính chọn lọc với khí NH_3 ở nhiệt độ phòng. Tuy nhiên, độ đáp ứng khí khá thấp [5,6]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ sử dụng vật liệu cácbon cấu trúc thấp chiều kết hợp với ôxit kim loại bán dẫn (ôxit kẽm – ZnO) dạng cấu trúc hạt nano để làm vật liệu nhạy khí NH_3 tại nhiệt độ phòng.

Vật liệu nhạy khí tổ hợp hai thành phần gồm: CNT/ZnO, GO/ZnO và ba thành phần CNT/GO/ZnO được sử dụng dạng màng mỏng trên điện cực dạng răng lược. Trong đó, mỗi thành phần vật liệu được tổng hợp riêng biệt thông qua các phương pháp: lắng đọng hóa học pha hơi (đối với CNT), phương pháp hóa học Hummers (đối với GO và GO khử ôxy -rGO) và phương pháp sol-gel để tổng hợp hạt nano ZnO. Kích thước và cấu trúc của màng vật liệu tổ hợp cũng như các vật liệu riêng rẽ được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao HR-SEM và đo phổ Raman. Đặc tính nhạy khí NH_3 của màng vật liệu tổ hợp được nghiên cứu thông qua một hệ đo điện trở của màng nhờ sự hấp phụ/ nhả hấp phụ của màng vật liệu với khí đo trong buồng kín.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu được sử dụng để chế tạo màng tổ hợp nhạy khí NH_3 được tổng hợp riêng rẽ. Trước hết ống nano cácbon được tổng hợp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD). Các tấm tôn mỏng thương mại dày 1 mm là hợp kim của sắt với một số kim loại như Ni, Al, Zn…được cắt thành các miếng 5x2 (cm). Sau đó, bề mặt các tấm này được làm nhám bằng máy mài và được rửa sạch bằng các dung dịch: nước cất hai lần, axêton, cồn trong bể rung siêu âm. Tiếp theo là quá trình đưa các tấm kim loại trên vào buồng phản ứng để tạo ống nano cácbon với điều kiện nhiệt độ 750 ^oC, khí mang N_2 có lưu lượng 250 sccm (centimet khối khí tiêu chuẩn trong 1 phút)

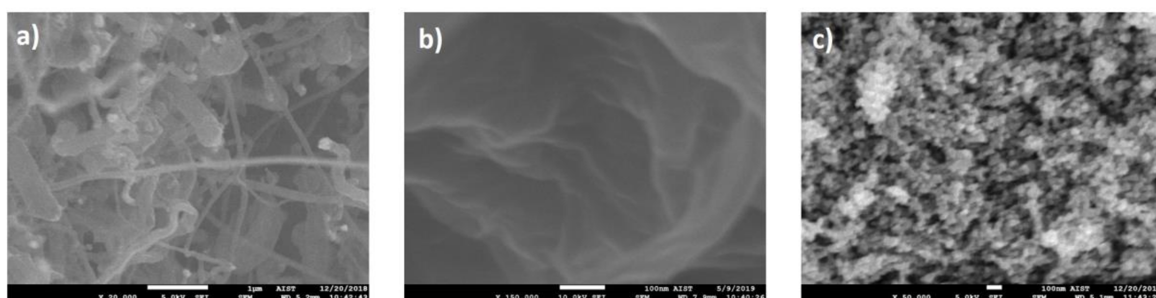
và khí phản ứng C_2H_2 có lưu lượng 25 sccm, thời gian phản ứng 20 phút. Kết thúc quá trình là làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ 450 ^oC và duy trì luồng không khí khô trong vòng 3 giờ để loại bỏ tạp chất, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là CNT hình thành trên bề mặt tấm tôn.

Với vật liệu graphene ôxit (GO), việc tổng hợp theo phương pháp Hummers [7] bằng cách cho lần lượt 0,1 g graphite dạng tấm (graphite flake của hãng Vina Graphene) và 0,1 g $NaNO_3$ vào 4,8ml H_2SO_4 đặc (98%) đựng trong cốc thủy tinh. Làm lạnh và giữ hỗn hợp ổn định ở 0-5 ^oC. Hỗn hợp được khuấy liên tục trong 15 phút. Tiếp theo cho 0,6 g $KMnO_4$ vào hỗn hợp và tiếp tục khuấy liên tục trong 90 phút và vẫn đảm bảo giữ nhiệt độ hỗn hợp ở trong vùng nhiệt độ thấp nêu trên để đảm bảo điều kiện làm việc an toàn và phản ứng xảy ra hoàn toàn. Sau đó, dung dịch được khuấy liên tục trong 2 giờ ở nhiệt độ phòng nhằm tạo điều kiện tách các đơn lớp của graphite mà không ảnh hưởng đến chất lượng của chúng. Tiếp theo, thêm 4 ml nước cất vào hỗn hợp để phản ứng xảy ra mạnh hơn, từ đó tách hẳn thành các đơn lớp của graphite, tiếp sau đó pha loãng hỗn hợp bằng 20 ml nước cất hai lần. Cuối cùng nhỏ từ từ H_2O_2 vào để hòa tan MnO_4 và MnO_2 có trong dung dịch từ dạng màu đen thành đến khi dung dịch chuyển màu vàng tươi hoàn toàn đó chính là dung dịch có chứa graphene ôxit (GO). GO nhận được bằng cách làm sạch, lọc rửa và quay ly tâm tốc độ 4000 vòng/phút. Để khử GO, ta có thể khử bằng tác nhân nhiệt trong chân không hoặc trong môi trường có khí khử.

Để chế tạo hạt nano ZnO, ban đầu ta hòa tan 3,7125 g $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ vào 200 ml H_2O thu được dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,0625M. Bên cạnh đó, hòa tan 2,355 g $C_2H_{11}N_3O_5$ vào 240ml H_2O thu được dung dịch $C_2H_{11}N_3O_5$ 0,0625M. Sau đó, nhỏ từ từ 240 ml dung dịch $C_2H_{11}N_3O_5$ vào 200 ml dung dịch $Zn(NO_3)_2$ thu được nêu trên. Sản phẩm kết tủa cuối cùng là hạt nano ZnO được lọc rửa và sấy khô, sau đó được nung ở nhiệt độ 500 °C trong 2 giờ.Màng vật liệu tổ hợp được tạo bằng cách phân tán các vật liệu riêng rẽ nêu trên trong cồn, sau đó trộn thành hỗn hợp, nhỏ phủ nhiều lớp lên trên điện cực răng lược. Kết thúc quá trình là quá trình ủ mẫu tại 60 ^oC trong 2 giờ để bay hơi dung môi. Vật liệu tổ hợp thu được có tỷ lệ về khối lượng: CNT/Zno (1:1), GO/ZnO (1:1), CNT/GO/ZnO (1:1:2). Hình thái cấu trúc và tính chất của vật liệu được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường phân giải cao. Để khảo sát tính chất nhạy khí, các khí thử như NH_3, hơi cồn, hơi axêton hay khí gas hóa lỏng (LPG) được đưa vào bình kín 30 lít với các nồng độ khác nhau. Sự thay đổi điện trở của màng vật liệu khi tiếp xúc với khí đo được xác định thông qua việc đặt điện áp cố định vào hai điện cực kim loại, sử dụng thiết bị đo dòng/áp Keithley 6487 để đo sự thay đổi điện trở. Độ ẩm của môi trường đo tại nhiệt độ phòng được xác định khoảng 50%.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là ảnh HRSEM của các vật liệu được tổng hợp riêng rẽ. Tại nhiệt độ 750 ^oC trong thời gian 20 phút, ống nano cácbon hình thành với phân bố kích thước không đồng đều (hình 1.a). Sự hình thành ống nano cácbon phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nhiệt độ phản ứng, lưu lượng khí phản ứng C_2H_2, lưu lượng khí mang N_2… Có thể quan sát các hạt xúc tác bám vào đầu ống CNT (tip growth) theo cơ chế hình thành dây nano là khí – lỏng – rắn (VLS). Một lượng nhỏ cácbon vô định hình sẽ được đốt phân hủy ở môi trường có khí ôxy tại 450 ^oC trong quá trình làm sạch CNT. Đối với màng GO hình thành bằng phương pháp Hummers (hình 1.b), màng có kích thước khá rộng, các lớp GO được xếp đan xen nhau và tương đối mịn, phẳng trên bề mặt. Với hạt nano ZnO, các hạt có kích thước khá nhỏ và đồng đều ~ 20 nm (hình 1.c). Cấu trúc các hạt ZnO có dạng cầu, phân bố không bị kết tụ thành các đám, có khả năng phân tán nhanh trong dung dịch nước hoặc dung môi cồn.

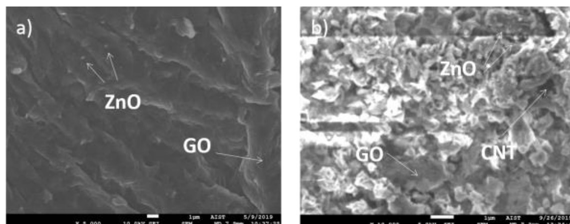


Hình 1: Ống nano cácbon (CNT) hình thành trên đế tôn bằng phương pháp CVD (a), màng graphene ôxit

chế tạo bằng phương pháp Hummer (b) và hạt nano ZnO chế tạo bằng phương pháp sol-gel (c).

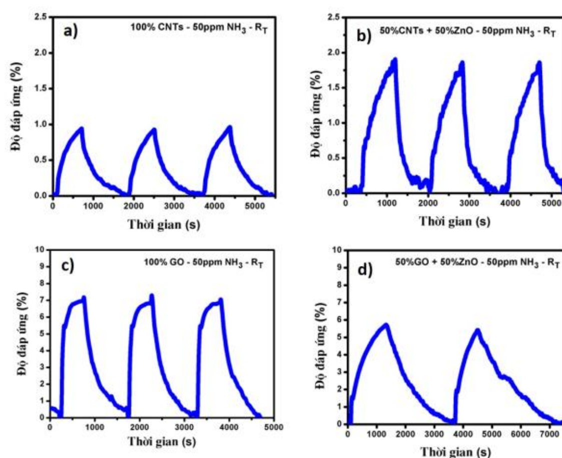
Vật liệu ZnO – bán dẫn loại n hay các ôxit kim loại bán dẫn nói chung thường ít nhạy khí ở nhiệt độ phòng, tuy nhiên lại nhạy tốt ở nhiệt độ cao ~ 200 ^{o}C. Trong khi đó CNT và GO thể hiện là vật liệu có tính dẫn loại p, nhạy khí NH_3 tại nhiệt độ phòng với độ đáp ứng khá thấp. Việc tổ hợp hai vật liệu nêu trên là ý tưởng cho phép nâng cao độ nhạy khí của vật liệu tổ hợp tại nhiệt độ phòng.

Hình 2 là ảnh SEM của các vật liệu tổ hợp GO/ZnO tỷ lệ 1:1 và CNT/GO/ZnO tỷ lệ 1:1:2 về khối lượng. Do khối lượng riêng của CNT và GO (~1,8 g/cm^3) thấp hơn nhiều so với của ZnO (~5,6 g/cm^3), do đó trên hình ảnh SEM thể hiện chủ yếu là GO hoặc CNT với các hạt nano ZnO bám dính trên bề mặt và có phân bố thấp.



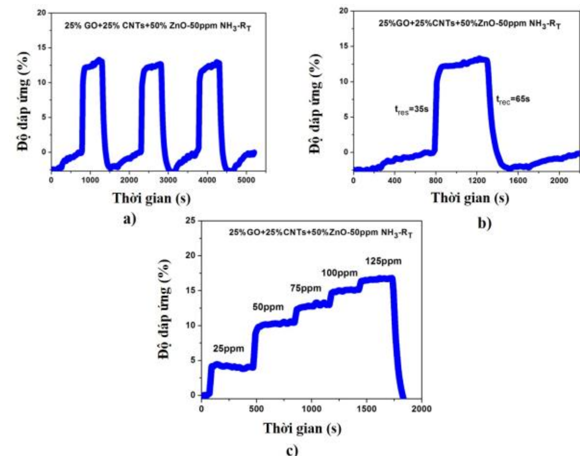
Hình 2: Tổ hợp GO/ZnO tỷ lệ 1:1 (a) và tổ hợp CNT/GO/ZnO tỷ lệ 1:1:2 về khối lượng (b).

Hình 3 thể hiện độ đáp ứng khí của cảm biến trên cơ sở ống nano cácbon chế tạo bằng phương pháp CVD (a) và tổ hợp vật liệu CNT/ZnO tỷ lệ 1:1 về khối lượng (b); màng GO (c) và GO/ZnO tỷ lệ 1:1 (d). Kết quả cho thấy với các mẫu nêu trên, mặc dù có cải thiện nhưng độ đáp ứng khí NH_3 vào khoảng dưới 2% cho vật liệu CNT và tổ hợp CNT/ZnO và khoảng 7% cho vật liệu GO và tổ hợp GO/ZnO.



Hình 3: Độ đáp ứng khí NH_3 có nồng độ 50 ppm đo tại nhiệt độ phòng của cảm biến sử dụng CNT chế tạo trên đế tôn (a), 50%CNT-50%ZnO tỷ lệ khối lượng (b), màng GO (c), 50%GO-50%ZnO tỷ lệ khối lượng (d).

Với vật liệu nêu trên, độ nhạy khí ít được cải thiện cả về độ đáp ứng khí và thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục của cảm biến. Bằng việc tạo tổ hợp CNT/GO/ZnO với tỷ lệ khối lượng 1:1:2, độ đáp ứng khí và thời gian đáp ứng/hồi phục đã có sự cải tiến rõ rệt. Hình 4 là kết quả đo nhạy khí của vật liệu tổ hợp ba thành phần nêu trên với nồng độ khí NH_3 là 50 ppm đo tại nhiệt độ phòng (hình 4.a). Độ đáp ứng khí đã tăng lên gần 13%, gấp đôi so với độ đáp ứng khí của mẫu GO/ZnO (hình 4.b). Điều đặc biệt ở đây là thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục tương ứng là 35 và 65 giây, thấp hơn rất nhiều so với thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến GO/ZnO là 169 và 642 giây đo cùng điều kiện hay các thông số nêu trên của các cảm biến khác.



Hình 4: Độ đáp ứng khí NH_3 ở nồng độ 50 ppm đo tại nhiệt độ phòng của cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp 25%CNT-25%GO-50%ZnO theo tỷ lệ khối lượng (a), thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến (b) và độ đáp ứng khí NH_3 theo các bồng độ khí khác nhau (c).

Khi thay đổi nồng độ khí thử NH_3 từ 25 ppm đến 125 ppm (với mỗi bước thay đổi 25 ppm), cảm biến cho thấy đáp ứng khá tốt (hình 3.c). Thời gian đáp ứng khí chỉ sau vài chục giây và sau đó cảm biến đạt giá trị độ đáp ứng bão hòa, ổn định. Điều đó cho thấy mẫu chế tạo sau khi chế tạo và được ủ nhiệt tại 60 ^{o}C trong thời gian 2 giờ là hợp lý. Mặc dù các phép đo được tiến hành tại nhiệt độ phòng, tuy nhiên, ngay sau khi đưa cảm biến về môi trường không khí, độ đáp ứng giảm nhanh về giá trị ban đầu. Điều đó cho thấy cảm biến giải hấp phụ khá tốt với khí đo.

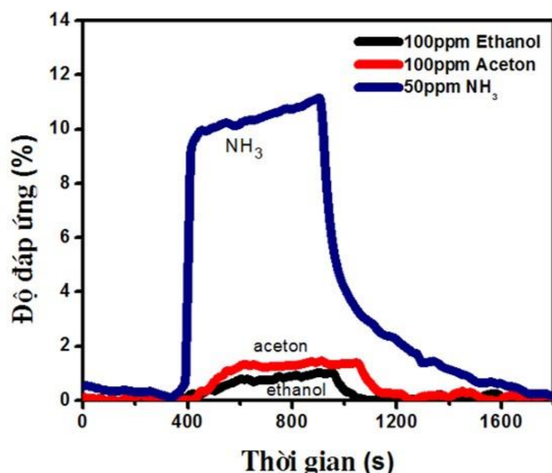
Lý giải cho sự tăng cường độ đáp ứng khí cũng như giảm thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục

của cảm biến sử dụng vật liệu ba thành phần CNT/GO/ZnO nêu trên do sự thay đổi diện tích riêng tiếp xúc của vật liệu với khí thử NH_3.

Như ta đã biết, ZnO là bán dẫn loại n và nhạy không ổn định với khí NH_3 ở nhiệt độ phòng, trong khi tính dẫn của CNT và GO chế tạo thể hiện bán dẫn loại p. Việc tổ hợp với số lượng lớn GO hay CNT với ZnO (tỷ lệ 1:1) của hai vật liệu khác loại cho thấy vật liệu tổ hợp mang tính dẫn loại p (điện trở tăng khi tiếp xúc với khí thử). Điều này cũng giống như CNT được gắn các hạt kim loại lên trên bề mặt ống cácbon hay tổ hợp CNT/WO_3 [6,8]. Theo đó, tính dẫn của vật liệu do CNT hay GO quyết định. Với tỷ lệ trộn vật liệu nêu trên, độ đáp ứng khí của cảm biến sẽ không thay đổi khi sử dụng CNT và CNT/ZnO hoặc GO và GO/ZnO.

Tuy nhiên, trong trường hợp ba thành phần, độ xốp của màng vật liệu sẽ có sự thay đổi với các cấu trúc gồm dạng màng của GO, dạng ống dài của CNT và dạng hạt của ZnO. Tổ hợp ba thành phần này sẽ làm tăng tiết diện tiếp xúc với khí đo, qua đó làm tăng độ đáp ứng khí. Bên cạnh đó việc hấp phụ / nhả hấp phụ khí sẽ diễn ra nhanh hơn làm giảm thời gian đáp ứng / thời gian hồi phục của cảm biến.

Hình 5 là kết quả đo độ đáp ứng của cảm biến với một số loại khí gồm NH_3, axêton và hơi cồn. Với nồng độ axêton và hơi cồn là 100 ppm, gấp đôi so với nồng độ khí NH_3, tuy nhiên độ đáp ứng khí đối với hai loại khí này khá thấp ~ 1%.



Hình 5: So sánh độ đáp ứng khí của cảm biến với một số khí thử gồm: NH_3, axêton và hơi cồn. Với nồng độ khí NH_3 thấp hơn (50 ppm) so với các khí khác (100 ppm), độ đáp ứng lớn hơn rất nhiều lần.

Cũng giống như cảm biến sử dụng vật liệu CNT là nhạy có chọn lọc với khí NH_3 mà không nhạy với các khí như axêton, hơi cồn hay khí LPG. Cảm biến dùng vật liệu tổ hợp ba thành phần cho thấy bên cạnh độ đáp ứng khí tốt hơn nhiều so với cảm biến dùng CNT, tính chọn lọc cũng được thể hiện. Tuy nhiên, cũng cần có các nghiên cứu sâu hơn về tổ hợp vật liệu để tìm ra điều kiện chế tạo mẫu tốt hơn nhằm nâng cao chất lượng và các chỉ số đánh giá cảm biến.

KẾT LUẬN

Cảm biến sử dụng vật liệu tổ hợp ba thành phần được chế tạo và so sánh độ đáp ứng khí, thời gian đáp ứng/thời gian hồi phục và độ chọn lọc khí với các cảm biến sử dụng CNT, GO, CNT/ZnO và GO/ZnO. Các kết quả cho thấy vật liệu tổ hợp với tỷ lệ thành phần về khối lượng CNT/GO/ZnO (1:1:2) có tính bán dẫn loại p và có các đặc trưng nhạy khí tốt hơn so với các cảm biến được so sánh. Sự thay đổi này có liên quan đến độ xốp bề mặt của vật liệu và tỷ lệ thành phần có trong vật liệu tổ hợp.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài NAFOSTED, mã số 103.02-2019.13. Các tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ của Phòng thí nghiệm BKEMMA - Viện AIST, ĐHBK Hà Nội trong các phép đo ảnh SEM.

Tài liệu tham khảo

1. International Programme on Chemical Safety (IPCS). Ammonia. Environmental Health Criteria 54, 1986, World Health Organization: Geneva.

2. Hieu N V, Quang V V, Hoa N D, and Kim D, 2011, Current Applied Physics 11, 657.

3. Tong P V, Hoa N D, Duy N V, Le D T T, and Hieu N V, 2016, Sensors and Actuators B: Chemical 223, 453.

4. Li J, Liu X, Cui J, and Sun J, 2015, ACS Applied Materials & Interfaces 7, 10108.

5. Nguyen L H, Phi T V, Phan P Q, Vu H N, Nguyen-Duc C, and Fossard F, 2007, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures 37, 54.

6. Truong Duong Vu, Tu Nguyen Cong, Bac Luong Huu, Chien Nguyen Duc, and Lam Nguyen Huu, 2019, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 19, 7447.

7. Hummers W. S, and Offeman R. E, 1958, Journal of American Chemical Society, 80, 1339.

8. Vu Truong Duong, Cong Tu Nguyen, Huu Bac Luong, Lan Anh Luu, Duc Chien Nguyen, Huu Lam Nguyen, 2019, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 10, 015001.

ĐẶC TRƯNG NHẠY KHÍ SO_2 CỦA CẢM BIẾN VI CÂN TINH THỂ THẠCH ANH PHỦ GRAPHENE ÔXÍT

Vũ Văn Cát[1,2], Lê Khánh Vinh[3], Vũ Ngọc Phan[4], Lê Anh Tuấn[4], Ngô Xuân Đinh[5], Nguyễn Văn Cường[5], Nguyễn Văn Quy[1]*

[1] Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
[2] Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
[3] Viện Vật lý Thành phố Hồ Chí Minh, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, số 1 Mạc Đĩnh Chi, quận 1, Thành phố Hồ Chí Minh.
[4] Viện Nghiên cứu nano, Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội.
[5] Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, 54 Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội.

*Email: quy@itims.edu.vn; quy.nguyenvan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, cảm biến khí sulfur đi ôxít (SO_2) trên cơ sở vi cân tinh thể thạch anh (QCM) phủ vật liệu graphene ôxít (GO) được đề xuất, nghiên cứu, chế tạo và khảo sát ở nhiệt độ phòng. GO với kích thước trung bình khoảng 1 µm được phân tán trong nước và phủ lên điện cực Au của QCM bằng kỹ thuật phun phủ trong vai trò là lớp hấp phụ khí SO_2. Cảm biến chế tạo được cho thấy khả năng đáp ứng tốt với khí SO_2 trong khoảng nồng độ 2,5-15 ppm. Độ dịch tần số của cảm biến là 1 Hz/ppm và thời gian đáp ứng, hồi phục dưới 90 s. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến QCM phủ vật liệu GO vẫn hoạt động ổn định sau 30 ngày và 180 ngày. Kết quả nghiên cứu cho thấy cảm biến chế tạo được có thể lựa chọn cho các ứng dụng trong cảnh báo và kiểm soát khí SO_2 trong môi trường.

Từ khóa: Graphene ôxít, cảm biến khí, QCM, SO_2.

GIỚI THIỆU

Sulfur đi ôxít (SO_2) là khí không màu, giải phóng dưới dạng khí khi nhiên liệu hóa thạch giàu lưu huỳnh bị đốt cháy: các núi lửa, các nhà máy nhiệt điện than, luyện kim, chế biến và đốt than hoặc dầu, sản xuất axit sunfuric, nhà máy phân bón, công nghiệp hóa dầu và các quy trình khác [1]. Khí SO_2 và khí NO_2 phản ứng với hơi nước có trong khí quyển dẫn đến mưa axit ảnh hưởng đến hệ thực vật, động vật, tàn phá môi trường sinh thái, hủy hoại mọi công trình, vật dụng [2]. Các mô phổi của con người cũng như động vật bị kích thích và ăn mòn do hít phải khí SO_2 cũng như các khí độc hại khác, gây ra nhiều tác hại ảnh hưởng đến sức khỏe con người ngay cả ở nồng độ khí rất thấp và nguy hiểm đến tính mạng khi hít phải số lượng quá mức khí này [3]. Trong số các chất gây ô nhiễm này, SO_2 là một trong những loại khí nguy hiểm nhất, nồng độ giới hạn phơi nhiễm của người trong thời gian ngắn là dưới 5 ppm [4].

Việc phát hiện sớm khí độc hại nói chung và khí SO_2 nói riêng cũng như phát triển cảm biến khí SO_2 ở nhiệt độ phòng có độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp đã trở thành một nhu cầu cấp bách. Sự phát triển lĩnh vực cảm biến này nhằm cảnh báo sớm và ngăn chặn sự phát thải của khí SO_2 ra cho môi trường để bảo vệ sức khỏe con người và môi sinh. Một số phương pháp và thiết bị đã được phát triển trên thế giới để phát hiện khí SO_2 cũng như các loại khí độc có trong khí quyển như phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) [5], phương pháp điện di mao quản [6], sắc ký [7], cảm biến quang học [8], cảm biến độ dẫn [9] và cảm biến điện hóa [10], cảm biến dựa trên thay đổi khối lượng [11]. Hiện nay, cảm biến khí SO_2 cũng như các cảm biến khí thông dụng khác thường hay sử dụng vật liệu oxit kim loại bán dẫn làm lớp màng nhạy như ôxít thiếc (SnO_2) [12], ôxít vonfram (WO_3) [9], ôxít titan (TiO_2) [13] và vật liệu lai hóa giữa các ôxít đã được nghiên cứu [14]. Các loại cảm biến khí thường được phát triển dựa trên độ dẫn, các cảm biến khí này hoạt động dựa trên sự thay đổi độ dẫn điện của vật liệu khi tiếp xúc với khí cần phát hiện. Cảm biến dựa trên độ dẫn có ưu điểm là chi phí thấp, độ nhạy cao, độ chọn lọc tốt, thời gian đáp ứng và thời gian phục hồi nhanh. Tuy nhiên, các cảm biến khí dựa trên độ dẫn hoạt động ở nhiệt độ cao 350 °C [4], 300 °C [13], 400 °C [15]. Do cảm biến dựa trên độ dẫn hoạt động ở nhiệt độ cao dẫn đến mức tiêu thụ năng lượng lớn, kém ổn định và thời gian làm việc ngắn. Do đó, vấn đề cấp bách đặt ra là cần phát triển các cảm biến

khí hoạt động ở nhiệt độ phòng với giới hạn phát hiện thấp, độ ổn định và độ nhạy cao.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu phát triển cảm biến dựa trên sự thay đổi khối lượng sử dụng vi cân tinh thể thạch anh (QCM) phủ vật liệu nano. Khi ứng suất cơ học tác dụng vào các tinh thể thạch anh, một điện áp tỷ lệ thuận với ứng suất được tạo ra, điều đặc sắc của các tinh thể này là chuyển các dao động cơ thành điện áp và ngược lại chuyển các xung điện áp thành các dao động cơ. Hiện tượng vật lý kỳ thú này đã được Jacques và Pierre Curie phát hiện và công bố [16]. Sauerbrey đã chứng tỏ khối lượng hấp phụ trên bề mặt tinh thể thạch anh dẫn đến giảm tần số dao động của tinh thể [17]. Cảm biến QCM ưu việt hơn hẳn các loại cảm biến khác như độ chọn lọc và khả năng tái sử dụng rất lớn, phạm vi đo rộng, chi phí thấp, ổn định và độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp nên chúng được sự lựa chọn trong các ứng dụng cảm biến kiểu thay đổi khối lượng [18] đặc biệt sử dụng để phát hiện khí SO_2 [19].

Việc nghiên cứu lựa chọn vật liệu nhạy khí phủ trên bề mặt điện cực là rất quan trọng. Graphene ôxít (GO) với các tính năng độc đáo của nó gần đây đã được quan tâm cho các ứng dụng cảm biến khí nhằm tăng cường độ nhạy do diện tích bề mặt riêng lớn bởi cấu trúc hai chiều với độ dày từ một đến vài lớp nguyên tử. Cấu trúc phân lớp của GO tương tự như than chì, nhưng mặt phẳng của các nguyên tử carbon trong GO được gắn rất nhiều các nhóm chức chứa oxy. Các nhóm chức chứa oxy như epoxy, hydroxyl, carbonyl và carboxyl được gắn trên các mặt phẳng cơ bản và các cạnh của mặt phẳng của các nguyên tử carbon [20], [21], [22]. Các nhóm chức trên tấm nano GO đóng vai trò quan trọng trong việc hấp phụ các phân tử khí và tính chất điện hoặc quang của vật liệu GO thay đổi khi tiếp xúc với một số loại khí nhất định. GO được cũng đã được ứng dụng chế tạo cảm biến phát hiện độ ẩm [23], cảm biến phát hiện DNT[24], và là một vật liệu đầy hứa hẹn cho cảm biến khí SO_2 [25]. Chính vì vậy, GO là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng trong cảm biến QCM nhạy khí.

Dựa trên khả năng nhạy khí tốt của GO, chúng tôi phát triển cảm biến kiểu thay đổi khối lượng hoạt động ở nhiệt độ phòng dựa trên vật liệu GO phủ lên điện cực QCM nhằm phát hiện khí SO_2. Nguyên lý hoạt động của cảm biến dựa trên sự thay đổi khối lượng của khí hấp thụ trên bề mặt GO. Trong nghiên cứu này, phương pháp phun phủ được sử dụng để phủ graphene ôxít lên bề mặt điện cực vàng của QCM. Bên cạnh đó, các đặc trưng nhạy khí SO_2 của cảm biến được khảo sát như thời gian đáp ứng, thời gian hồi phục, độ ổn định, độ lặp lại, độ nhạy của cảm biến đối với khí SO_2, ở nhiệt độ phòng.

THỰC NGHIỆM

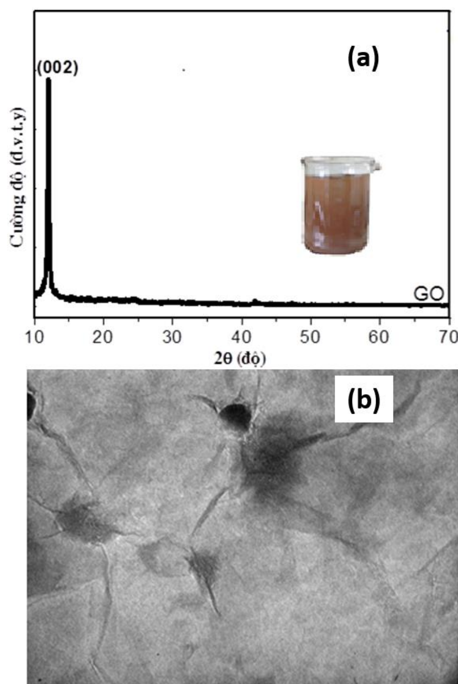
Graphene ôxít (GO) được mua từ tập đoàn Sigma-Aldrich tại Việt Nam. GO sau đó được phân tán và pha loãng trong nước khử ion với nồng độ 1 mg/ml với sự trợ giúp của thiết bị rung siêu âm trong 3 giờ. Tạp chất và phần GO chưa phân tán hết được lọc bỏ bằng máy quay li tâm với tốc độ 4000 vòng/phút trong 20 phút. Trước khi phủ GO, bề mặt điện cực vàng của QCM được làm sạch lần lượt bằng nước khử ion, ethanol, rung siêu âm, rồi rửa lại bằng nước khử ion, tiếp theo đó dùng khí N_2 xì khô và loại bỏ các tạp chất trên các điện cực của QCM và sau đó sấy khô ở 130 °C.

Phương pháp phun phủ được sử dụng để phủ GO lên điện cực vàng của QCM. 5 ml dung dịch GO phân tán trong nước khử ion được phủ lên điện cực bằng súng phun với tốc độ 0,25 ml/phút và điện cực được giữ ở nhiệt độ không đổi 130 °C trong suốt thời gian phun phủ. Khoảng cách từ súng phun đến điện cực là 20 cm. Điện cực sau khi phủ GO tiếp tục được ủ nhiệt ở 170 °C trong vòng 2 giờ. Cấu trúc và hình thái của GO được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD, bruker D5005) dùng bức xạ Cu Kα (λ=0.154 nm) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEOL-JEM 1010). Đặc trưng nhạy khí của cảm biến QCM sử dụng graphene ôxít được khảo sát trên hệ đo khí kín sử dụng thiết bị QCM 200 kết nối với máy tính.

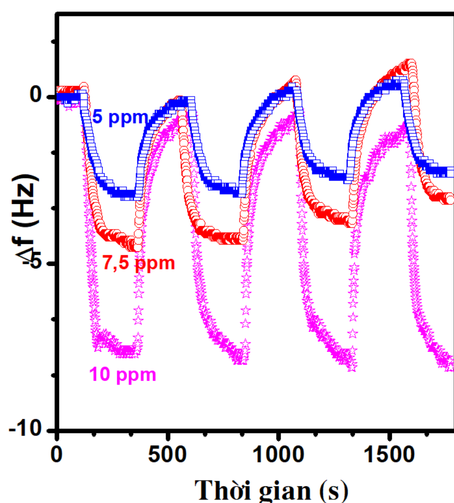
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

GO sau khi được phân tán trong nước khử ion có màu nâu nhạt như trên ảnh quang học lồng trong hình 1a. Kết quả nhiễu xạ tia X (XRD) trên hình 1a của mẫu màng GO lắng đọng trên điện cực vàng bằng phương pháp phun phủ cho thấy sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại góc 2θ = 10,9°. Sử dụng công thức Bragg's Law $d = n\lambda/2\sin\theta$, trong đó n = 1, λ=0.154 nm và θ = 5,45°, chiều dày lớp là GO tính được là khoảng 0,81 nm. Điều này chỉ ra rằng cấu trúc graphite đã được tách lớp và có sự tồn tại của các nhóm chức trên bề mặt màng (góc nhiễu xạ đặc trưng ở 10,9°). Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên hình 1b cho thấy màng GO phun phủ lên điện cực là liên tục, phân

bố đồng đều trên điện cực, các tấm GO phân tán tốt trong nước và đã được tách rời. Bề mặt màng mỏng và phẳng là điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ và nhả khí của cảm biến.



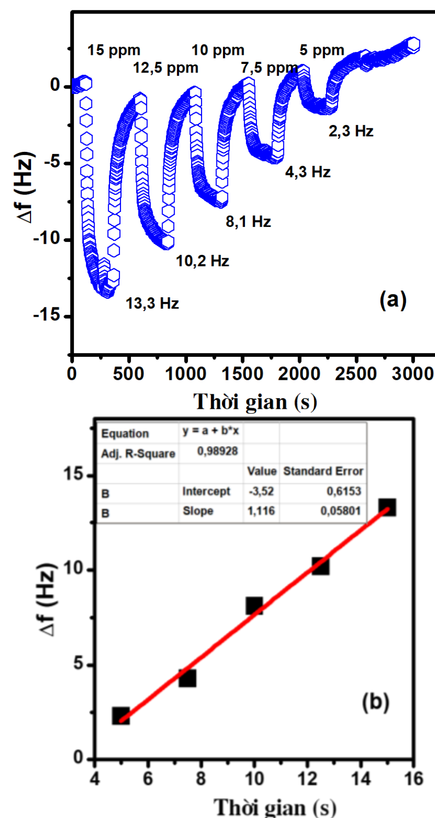
Hình 1. Phổ XRD (a), Ảnh TEM (b) của GO



Hình 2. Độ đáp ứng của cảm biến đối với các nồng độ khí SO_2 khác nhau trong 3 chu kỳ.

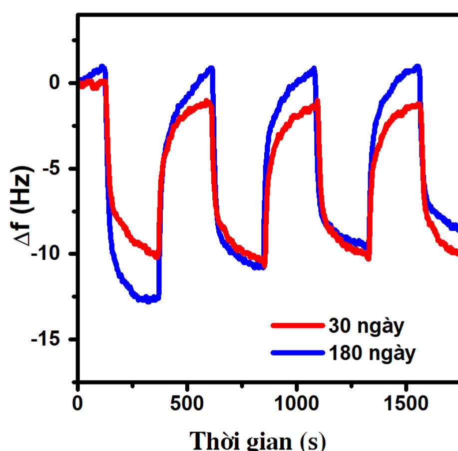
Trước khi phủ vật liệu GO, QCM đã được khảo sát với khí SO_2 theo chu kỳ với các nồng độ khác nhau (10 ppm, 12,5 ppm, 15 ppm) tại nhiệt độ phòng. Kết quả cho thấy khi không có màng GO, độ lệch tần số của QCM khi tiếp xúc với khí thử SO_2 và không khí là không đáng kể. Như vậy, điện cực vàng của QCM ban đầu không nhạy với khí SO_2. Do vậy, sự thay đổi tần số của cảm biến chỉ phụ thuộc vào màng GO và do màng GO hấp phụ khí tạo ra. Để nghiên cứu đặc trưng nhạy khí, cảm biến QCM phủ vật liệu GO được khảo sát với khí SO_2 ở các nồng độ khác nhau. Kết quả nhạy khí của cảm biến QCM trên cơ sở GO với khí SO_2 được chỉ ra trên hình 2. Kết quả cho thấy cảm biến QCM sử dụng GO đáp ứng tốt đối với khí SO_2.

Hình 2 cũng chỉ ra rằng cảm biến chế tạo được hoạt động ổn định và có tính lặp lại tốt. Độ dịch tần của cảm biến tăng tuyến tính với việc tăng nồng độ khí. Tại mỗi nồng độ khí thử SO_2, quá trình đo được lặp lại 3 chu kỳ. Trong mỗi chu kỳ, tần số cơ bản của cảm biến được thiết lập bằng cách thổi không khí khô vào bề mặt điện cực phủ GO. Sau đó, thổi khí thử SO_2 vào bề mặt điện cực dẫn tới sự dịch tần số cộng hưởng của cảm biến. Khi tần số cộng hưởng ổn định chứng tỏ lượng phân tử khí thử SO_2 đã được hấp thụ cực đại lên bề mặt cảm biến QCM phủ GO. Cuối cùng, tần số trở về giá trị tần số cơ bản ban đầu sau khi thổi không khí khô vào bề mặt điện cực GO. Kết quả sau 3 chu kỳ đo với các nồng độ khí SO_2 5 ppm, 7,5 ppm, 10 ppm, đều cho thấy hoạt động của cảm biến ổn định, tần số của cảm biến được phục hồi về giá trị ban đầu sau 3 chu kỳ đo liên tiếp. Qua đó chứng tỏ khả năng tái sử dụng, tính ổn định và độ lặp lại cao của cảm biến QCM sử dụng GO.



Hình 3. (a) Độ dịch tần số của cảm biến theo nồng độ khí SO_2 và (b) đường chuẩn của cảm biến QCM phủ GO.

Để nghiên cứu khả năng hoạt động liên tục và đáp ứng tuyến tính với các nồng độ khí khác nhau, cảm biến QCM được thử với 5 nồng độ khí SO_2 khác nhau. Kết quả trên hình 3a cho thấy, độ dịch tần số của cảm biến tăng tuyến tính với nồng độ khí thử. Cụ thể, tại nồng độ 5 ppm, 7,5 ppm, 10 ppm, 12,5 ppm và 15 ppm, độ dịch tần số của cảm biến lần lượt là 2,3 Hz, 4,3 Hz, 8,1 Hz, 10,2 Hz và 13,3 Hz. Kết quả độ dịch tần số khi đo liên tục với các nồng độ khác nhau cũng tương đương với kết quả khi đo tại một nồng độ ở nhiều chu kỳ như trên hình 2. Sự phụ thuộc tuyến tính độ dịch tần số của cảm biến QCM phủ GO theo nồng độ khí SO_2 được thể hiện rõ trên hình 3b. Hình 3b cho thấy hệ số tương quan cao (R^2 = 0,999) trong khoảng khảo sát từ 5 ppm đến 15 ppm. Điều này chứng tỏ cảm biến QCM phủ GO hoạt động tuyến tính và có thể ứng dụng tốt cho việc phát hiện khí SO_2 trong dải nồng độ này. Kết quả đo cho thấy, cảm biến hoạt động ổn định và lặp lại tốt. Giới hạn phát hiện đo của cảm biến được tính toán là 2,5 ppm, thấp so với một số công bố trước [26], [4], [27].

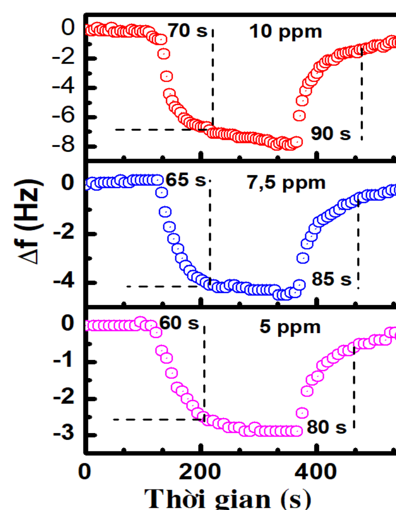


Hình 4. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến ở nồng độ 12,5 ppm SO_2 sau khi chế tạo 30 và 180 ngày

Để kiểm tra tuổi thọ làm việc của cảm biến, chúng tôi tiến hành khảo sát đặc trưng nhạy khí SO_2 của cảm biến sau khoảng thời gian 30 ngày và 180 ngày ở nồng độ 12,5 ppm. Kết quả thu được cho thấy cảm biến vẫn có tính lặp lại cao, độ lệch tần số sau các khoảng thời gian là không nhiều, độ ổn định của cảm biến là tốt, sau 180 ngày. Kết quả thu được chỉ ra rằng sự ổn định của cảm biến tốt, độ dịch tần số suy giảm không nhiều ở nồng độ được khảo sát. Độ dịch tần được lặp lại ở 3 chu kỳ đo liên tiếp sau 30 ngày và 180 ngày cho thấy cảm biến rất ổn định, tuổi thọ của cảm biến đã chế tạo lâu, do đó khả năng sử dụng cảm biến đã chế tạo vào thực tế là hoàn toàn khả thi.

Các kết quả tính toán thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến QCM phủ GO đối với khí SO_2 được chỉ ra trên hình 5. Thời gian đáp ứng được xác định bằng thời gian thay đổi 90% độ dịch tần số sau khi tiếp xúc với khí SO_2 và thời gian hồi phục là thời gian tần số trở về 90% giá trị tần số cộng hưởng ban đầu. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến tăng nhẹ theo nồng độ. Thời gian đáp ứng và hồi phục tương ứng lần lượt trong khoảng 65 s và 85 giây. Cụ thể, tại nồng độ khí SO_2 ở 5 ppm, 7,5 ppm, 10 ppm, thời gian đáp ứng là 60 s, 65 s, 70 s và thời gian hồi phục là 80 s, 85 s, 90 s với độ dịch tần số vào khoảng 1 Hz/1ppm. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến chế tạo được nhanh hơn so với cảm biến khí SO_2 trên cơ sở SnO_2 của công bố trước là 144 s, 210 s [28]. Kết quả này cho thấy cảm biến QCM sử dụng GO đã cải thiện được thời gian hồi phục và thời gian đáp ứng.

Ngoài ra, nhóm nghiên cứu cũng đã so sánh thời gian đáp ứng của cảm biến SO_2 chế tạo được với các cảm biến sử dụng vật liệu nhạy khí khác nhau ở nhiệt độ phòng trong các công bố trước, cảm biến được đề xuất trong nghiên cứu này có thời gian đáp ứng là thấp hơn, chi tiết được thống kê trong bảng 1.



Hình 5. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến QCM điện cực phủ GO ở các nồng độ SO_2 khác nhau.

Độ nhạy của cảm biến phụ thuộc chủ yếu vào khả năng hấp phụ khí trên bề mặt của màng GO. Sự hấp phụ giữa GO và khí SO_2 là do sự hiện diện của các vị trí trên GO có đính các nhóm chức chứa oxy như hydroxyl và carbonyl, carboxyl [33]. Cơ chế của sự hấp phụ dựa trên sự tương tác lưỡng cực giữa các phân tử phân cực SO_2 với các nhóm chức trên GO qua các liên kết

hydro và các liên kết cộng hóa trị yếu. Cụ thể, SO_2 là phân tử khí phân cực với cực dương ở nguyên tử S và cực âm ở nguyên tử O. Tương tự nhóm chức trên GO cũng hình thành sự phân cực với cực âm ở nguyên tử O và cực dương ở nguyên tử H. Khi khí SO_2 tiếp xúc với bề mặt của GO có chứa các nhóm chức, các phân tử khí sẽ hình thành liên kết hydro với các nhóm chức này. Do đó làm tăng khối lượng trên bề mặt của GO dẫn tới làm thay đổi tần số dao động của QCM.

Bảng 1: Thời gian đáp ứng của một số cảm biến SO_2 sử dụng vật liệu khác nhau tại nhiệt độ phòng

Vật liệu	Giới hạn phát hiện (ppm)	Thời gian đáp ứng (s)	Tài liệu	Năm công bố
Polyaniline	10	180	[29]	2015
Polyaniline-WO_3	10	180	[30]	2015
GO	5	110	[27]	2017
TiO_2/rGO	5	~120	[31]	2017
g-C_3N_4/rGO	20	204	[32]	2017
GO	2,5	~ 55	Trong nghiên cứu này	

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, những nghiên cứu đầu tiên về việc sử dụng vật liệu nano 2 chiều GO như một lớp nhạy khí bền vững, ổn định phủ trên điện cực của vi cân tinh thể thạch anh (QCM) làm cảm biến nhạy khí SO_2 đã được trình bày. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến khoảng 65 s và 85 s. Cảm biến vẫn hoạt độ ổn định, độ lặp lại, độ nhạy rất tốt với khí SO_2 ngay ở nhiệt độ phòng sau khoảng thời gian 30 ngày và 180 ngày. Các kết quả này cho phép mở ra một khả năng chế tạo cảm biến khí SO_2 với thời gian hồi phục, thời gian đáp ứng nhanh và độ ổn định lâu dài tại nhiệt độ phòng.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Bộ Giáo dục và Đào tạo cho đề tài mã số B2016-BKA-24.

Tài liệu tham khảo

[1] L. S. Jae, H. K. Jun, S. Y. Jung, T. J. Lee, C. K. Ryu, and J. C. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 26, pp. 9973–9978, 2005.

[2] A. G. Clarke and M. Radojevic, *Atmos. Environ.*, vol. 21, no. 5, pp. 1115–1123, 1987.

[3] J. J. Miasik, A. Hooper, P. T. Moseley, and B. C. Tofield, *Conduct. Polym.*, pp. 189–198, 2011.

[4] S. Das *et al.*, *Talanta*, vol. 75, no. 2, pp. 385–389, 2008.

[5] F. W. Koehler, G. W. Small, R. J. Combs, R. B. Knapp, and R. T. Kroutil, *Vib. Spectrosc.*, vol. 27, no. 2, pp. 97–107, Dec. 2001.

[6] N. Bektaş, B. J. Treves Brown, and P. R. Fielden, *J. Chromatogr. A*, vol. 836, no. 1, pp. 107–114, Mar. 1999.

[7] M. Nonomura and T. Hobo, *Journal of Chromatography A*, 1998, vol. 804, no. 1–2, pp. 151–155.

[8] K. R. B. Silva, I. M. Raimundo, I. F. Gimenez, and O. L. Alves, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 54, no. 23, pp. 8697–8701, 2006.

[9] Y. Shimizu, N. Matsunaga, T. Hyodo, and M. Egashira, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 77, no. 1–2, pp. 35–40, Jun. 2001.

[10] Y. Liu *et al.*, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 262, pp. 26–34, 2018.

[11] V. Syritski, J. Reut, A. Opik, and K. Idla, *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, pp. 1326–1327, 1999.

[12] X. Ma *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 723, 595–601, 2017.

[13] X. Liang, T. Zhong, B. Quan, B. Wang, and H. Guan, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 134, no. 1, pp. 25–30, Aug. 2008.

[14] P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar, and V. Gupta, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 224. Elsevier B.V., 2016.

[15] S. C. Lee *et al.*, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 160, no. 1, pp. 1328–1334, 2011.

[16] J. Curie and P. Curie, *Bull. la Société minéralogique Fr.*, vol. 3, no. 4, pp. 90–93, 1880.

[17] G. Sauerbrey, *Sensors Actuators, A Phys.*, 222, 1959.

[18] S. K. Vashist and P. Vashist, *Journal of Sensors*, vol. 2011. 2011.

[19] V. Syritski, J. Reut, A. Opik, and K. Idla, *Synth. Met.*, vol. 102, no. 1–3, pp. 1326–1327, 1999.

[20] M. A. Velasco-Soto, S. A. Pérez-García, J. Alvarez-Quintana, Y. Cao, L. Nyborg, and L. Licea-Jiménez, *Carbon N. Y.*, vol. 93, pp. 967–973, 2015.

[21] A. Vianelli, A. Candini, E. Treossi, V. Palermo,

and M. Affronte, *Carbon N. Y.*, vol. 89, pp. 188–196, 2015.

[22] W. Gao, *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.*, pp. 61–95, 2015.

[23] S. Borini *et al.*, *ACS Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 11166–11173, 2013.

[24] R. Fantanas, D ;Brunton, A ; Henley, SJ ; Dorey, *Nanotechnology*, vol. 29, no. 46, p. 465705, 2018.

[25] V. A. Online *et al.*, pp. 537–540, 2013.

[26] A. Cadiau, N. Heymans, G. De Weireld, G. Maurin, and K. N. Salama, *Nat. Commun.*, pp. 1–10, 2019.

[27] R. Kumar, D. K. Avasthi, and A. Kaur, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 242, pp. 461–468, 2017.

[28] P. Tyagi, A. Sharma, M. Tomar, and V. Gupta, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 248, no. 2, pp. 980–986, 2017.

[29] V. Chaudhary and A. Kaur, *Polym. Int.*, vol. 64, no. 10, pp. 1475–1481, 2015.

[30] V. Chaudhary and A. Kaur, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 90, pp. 73535–73544, 2015.

[31] D. Zhang, J. Liu, C. Jiang, P. Li, and Y. Sun, *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 245, no. 2, pp. 560–567, 2017.

[32] A. Chen, R. Liu, X. Peng, Q. Chen, and J. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 42, pp. 37191–37200, 2017.

[33] Y. Hu, H. Yu, Z. Yan, and Q. Ke, *RSC Adv.*, vol. 8, no. 16, pp. 8747–8754, 2018.

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT TÍNH CHẤT QUANG CỦA BỘT HUỲNH QUANG Zn_2GeO_4 VÀ $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

Nguyễn Mai Cao Hoàng Phương Lan[1*], Dương Thị Thanh Trà[1], Phạm Hùng Vượng[1], Nguyễn Việt Tùng[2], Cao Xuân Thắng[1*], Tống Thị Hảo Tâm[3]

[1]Viện Tiên tiến Khoa học & Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội;
[2]Viện Khoa học và Công nghệ BCA, số 100 Chiến Thắng, Văn Quán, Hà Đông, Hà Nội.
[3]Viện Công nghệ thông tin kinh tế, Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, 207 Đường Giải Phóng, Hà Nội

*Email: mc180995@gmail.com và thang.caoxuan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

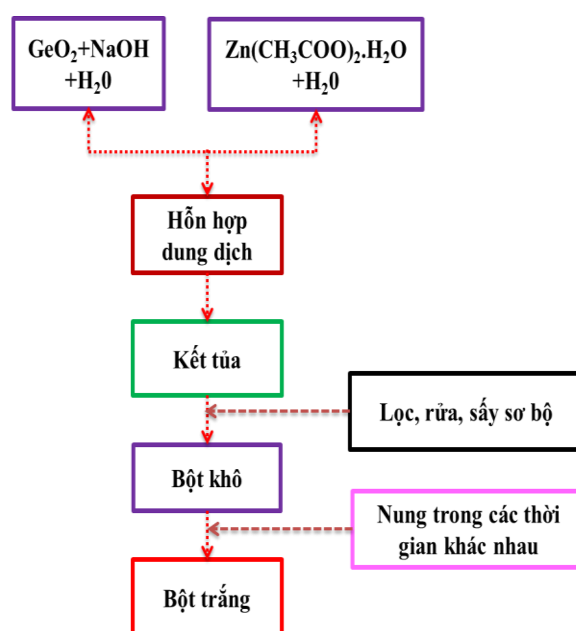
Vật liệu Zn_2GeO_4 và $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ dạng bột được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với ủ nhiệt 1270°C trong 2 giờ. Các tính chất pha và phát quang của các vật liệu đã được nghiên cứu. Dưới kích thích UV vật liệu Zn_2GeO_4, $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ có phổ phát xạ tương ứng tại ~740 nm và ~535 nm. Điều tra quang phát quang cho thấy, nguồn gốc của phát xạ hồng ngoại gần (~740 nm) được quy cho việc truyền năng lượng từ các trung tâm khuyết oxy không bắc cầu (NBOHs) sang vị trí điền kẽ kẽm (Zn_i) và trạng thái khuyết oxy (V_O) trong mạng nền Zn_2GeO_4. Vật liệu $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ có phổ phát xạ tại ~535 nm là do chuyển đổi $^4T_1$–$^6A_1$ của ion Mn^{2+}. Các kết quả nhận được bước đầu cho thấy chúng tôi có thể điều khiển tính chất phát xạ trong vùng xanh lá cây và vùng đỏ xa từ vật liệu Zn_2GeO_4. Vật liệu này có tiềm năng ứng dụng lớn để làm phosphor cho LED.

Từ khóa: Zn_2GeO_4, $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$, đồng kết tủa.

GIỚI THIỆU

Kẽm germanate Zn_2GeO_4 có độ rộng vùng cấm cỡ 4,68 eV và có nhiều ưu điểm như: ổn định nhiệt tốt, không độc hại và độ sáng cao [1]. Nó là một chất phát quang, có phổ phát xạ rộng từ 400-650 nm [2], sự phát quang của nó sáng hơn 40% so với phosphor ZnO thương mại [3]. Có nhiều phương pháp để tổng hợp vật liệu Zn_2GeO_4 và $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ như là phản ứng pha rắn [4], phương pháp bốc bay nhiệt [5][6], tổng hợp thủy nhiệt [7][8] và tổng hợp dung nhiệt hỗ trợ chất hoạt động bề mặt [9][10]. Đến nay, vật liệu này vẫn đang thu hút nhiều sự chú ý vì có hoạt tính quang xúc tác cao, hiệu ứng quang dẫn như mong muốn, khả năng lưu trữ trong pin lithium và natri cao. Tuy nhiên, tính chất quang của vật liệu Zn_2GeO_4 và $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa vẫn chưa có báo cáo nào nghiên cứu. Nói chung, trọng tâm các nghiên cứu về phosphor là các vật liệu pha tạp ion đất hiếm, nhưng vì chúng có trữ lượng rất ít trong Trái Đất nên thường gây ra giá thành cao. Do đó trong báo cáo này, vật liệu Zn_2GeO_4 và $Zn_2GeO_4:Mn^{2+}$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với ủ nhiệt 1270°C trong 2 giờ, các khảo sát về cấu trúc và tính chất quang của chúng được báo cáo.

THỰC NGHIỆM



Hình 1. Quy trình chế tạo Zn_2GeO_4 bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với ủ nhiệt trong điều kiện không khí.

Để chế tạo bột huỳnh quang Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} chúng tôi sử dụng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với ủ nhiệt trong điều kiện không khí. Các hóa chất ban đầu sử dụng bao gồm GeO_2 (99,99% Sigma-Aldrich) và

$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (≥98%), NaOH (≥96%) để tạo mạng nền và muối $MnCl_2.4H_2O$ dùng để pha tạp. Đầu tiên, khuấy từng dung dịch cho đến khi chúng tan hoàn toàn. Tiếp theo, trộn chúng lại với nhau, dung dịch xuất hiện kết tủa màu trắng. Lọc rửa để tách kết tủa ra khỏi dung dịch, sấy sơ bộ. Bột khô được xử lý nhiệt ở 1270°C trong 2 giờ. Quá trình chuẩn bị mẫu được thể hiện trong hình 1. Hình thái được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cực cao (Jeol JSM-7600F). Cấu trúc pha và độ tinh thể của các mẫu được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (Bruker D8 Advance XRD). Phổ hấp thụ UV-Vis được ghi nhận trên máy UV-2600 (SHIMAZU). Tính chất quang của các mẫu được khảo sát bằng quang phổ phát quang (Nanolog, Horiba Jobin Yvon, 450 W) ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 trình bày kết quả đo giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với xử lý nhiệt ở nhiệt độ 1270°C với thời gian 2 giờ trong môi trường không khí. Từ hình 2a cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ có cường độ lớn và sắc nét, phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS No. 11-0687. Dễ dàng nhận thấy từ hình 2b, đỉnh nhiễu xạ tại 2θ~30,86° và 33,45° của mẫu Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} bị dịch chuyển về phía góc 2θ lớn hơn so với mẫu Zn_2GeO_4 (2θ~30,84° và 33,32°). Sự dịch chuyển này có thể là do có sự thay thế ion Mn^{2+} có bán kính ion lớn hơn (~0,8Å) đã thay thế vào vị trí của ion Zn^{2+} có bán kính ion nhỏ hơn (~0,74Å) và làm cho mạng tinh thể bị co lại [11].

Bảng 1. Giá trị các thông số mạng của vật liệu Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+}.

Thông số mạng	0% Mn^{2+}	5% Mn^{2+}
a = b (Å)	14,2131	14,2148
c (Å)	9,5137	9,5056
V (Å^3)	1664,40	1663,38

Để kiểm tra nhận định này, chúng tôi tiến hành tính toán các hằng số mạng và thể tích ô cơ sở, của hai vật liệu, sử dụng công thức (1) và (2):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

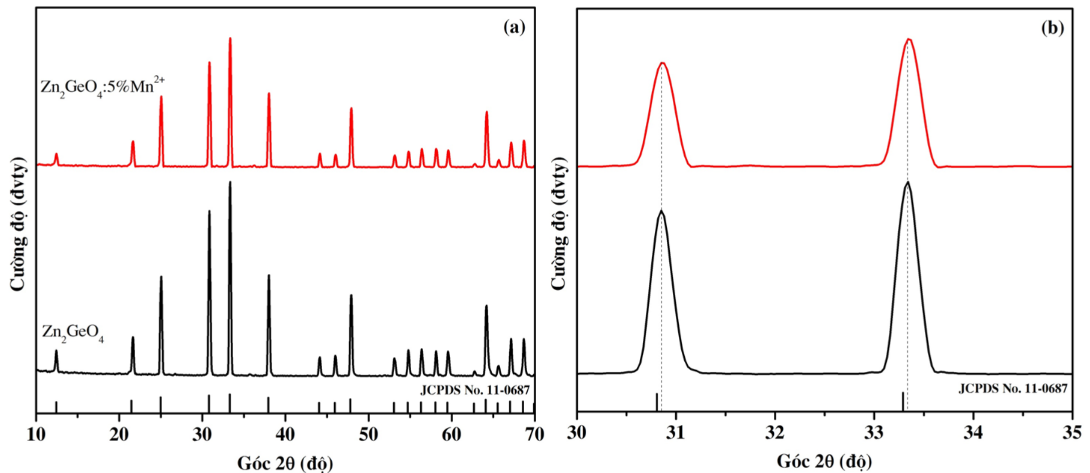
$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (2)$$

Dựa trên các mặt tinh thể (113) và (223), kết quả tính toán chỉ ra rằng, việc pha tạp ion Mn^{2+} vào mạng nền Zn_2GeO_4, đã làm các thông số của hằng số mạng thay đổi, dẫn tới thể tích ô mạng cũng thay đổi, như được trình bày trong bảng 1. Điều này chứng tỏ ion Mn^{2+} đã thay thế ion Zn^{2+} như chúng tôi đã dự đoán ban đầu [11].

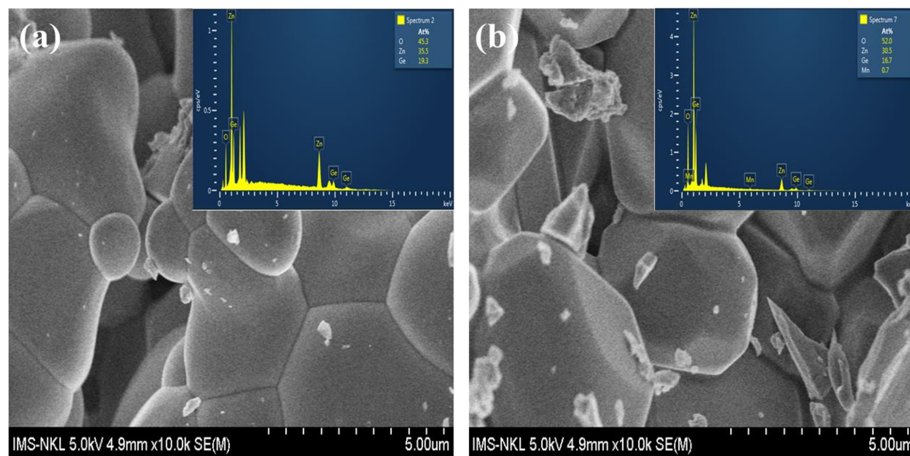
Ảnh FESEM và phổ EDX của mẫu Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} được hiển thị trong hình 3. Kết quả FESEM cho thấy các vật liệu có dạng hạt và tương đối đồng đều, kích thước nằm trong khoảng 2-6 µm. Biên giữa các hạt đã rõ ràng, điều này chứng tỏ vật liệu chế tạo bằng phương pháp này đạt độ kết tinh tốt. Phổ EDX xác nhận một lần nữa, các mẫu hoàn toàn tinh khiết và không có lẫn tạp chất. Trong đó tỷ lệ phần trăm của các nguyên tố là tương ứng với công thức của vật liệu.

Hình 4 là phổ huỳnh quang của vật liệu Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+}. Kết quả cho thấy, dưới kích thích UV, vật liệu Zn_2GeO_4 gồm hai dải phát xạ, dải thứ nhất có cường độ yếu với bước sóng cực đại tại ~529 nm, phổ phát xạ này được quy cho các sai hỏng bề mặt hoặc các sai hỏng nội tại trong vật liệu Zn_2GeO_4 [3][12]. Và dải phát xạ thứ hai có cường độ mạnh hơn, nằm trong vùng hồng ngoại gần với bước sóng cực đại tại ~740 nm. Nguồn gốc của phát xạ này được quy cho việc truyền năng lượng từ các trung tâm khuyết oxy không bắc cầu (NBOHs) sang vị trí điền kẽ kẽm (Zn_i) và trạng thái khuyết oxy (V_O) trong mạng nền Zn_2GeO_4 [13].

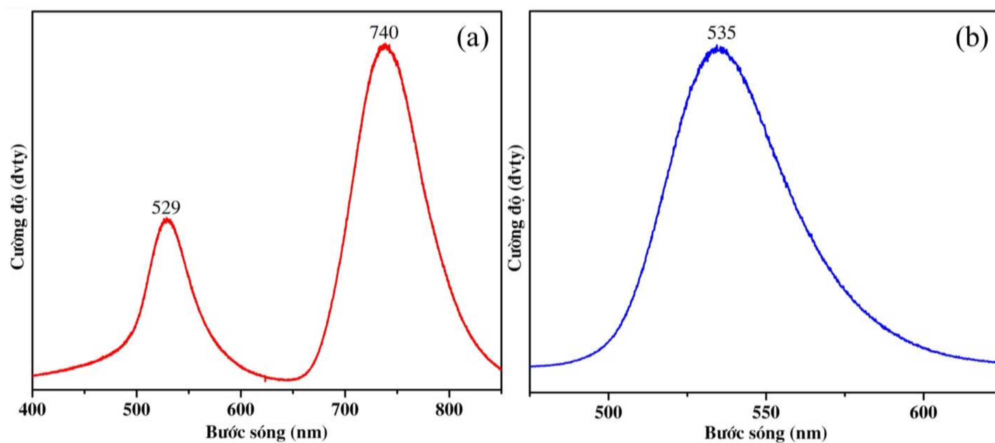
Đối với phổ phát xạ của vật liệu Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} (hình 4b). Quan sát thấy, dưới kích thích UV, phổ phát quang bị dịch chuyển và tập trung về phía ánh sáng xanh lá cây (~535 nm). Điều này được lý giải là do khi pha tạp ion Mn^{2+} vào mạng nền Zn_2GeO_4, xác suất tái hợp (tái hợp phát xạ) do sự dịch chuyển điện tử, giữa các trạng thái của ion Mn^{2+} lớn hơn rất nhiều lần, so với xác suất tái hợp trong Zn_2GeO_4. Nguồn gốc của phát xạ ~535 nm là do sự chuyển mức điện tử từ trạng thái $^4T_1(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ của ion Mn^{2+} trong mạng nền Zn_2GeO_4 [11].



Hình 2. (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+}, (b) Phần phóng to ứng với góc 2θ~30,5°-34°.

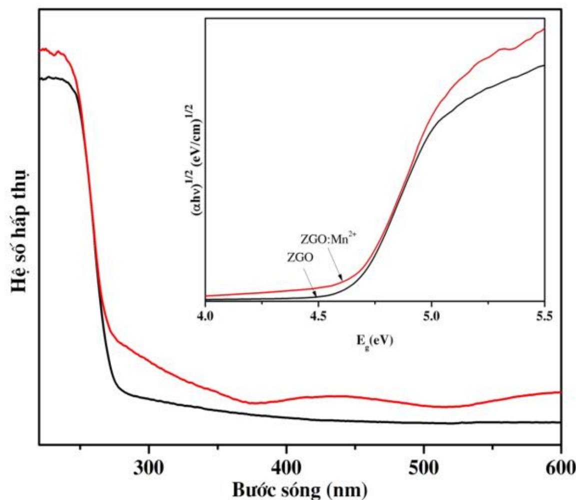


Hình 3. Ảnh FESEM và phổ EDX lần lượt của (a) ZGO và (b) ZGO:5%Mn^{2+}.



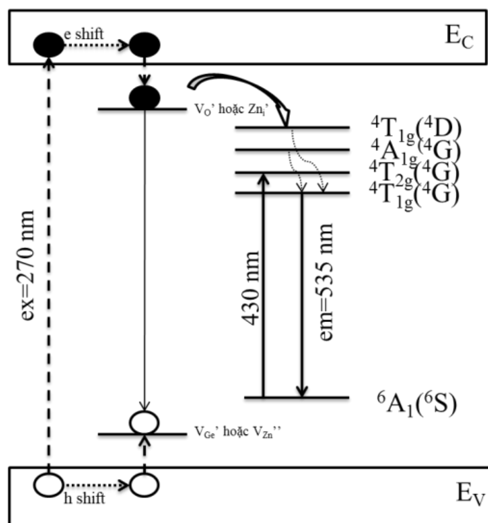
Hình 4. Phổ huỳnh quang của mẫu a) Zn_2GeO_4 và b) Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+}.

Hình 5 là phổ UV-Vis của Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+}. Kết quả cho thấy, bờ hấp thụ quang của ZGO:5%Mn^{2+} chuyển dịch nhẹ sang vùng năng lượng nhỏ hơn so với ZGO tổng hợp ở cùng điều kiện. Năng lượng vùng cấm của ZGO:5%Mn^{2+} được xác định là 4,65 eV - tương ứng với vùng hấp thụ quang có bước sóng ≤ 266 nm và bé hơn so với ZGO (4,68 eV). Kết quả này chứng minh thêm cho sự pha tạp thành công ion Mn^{2+} vào mạng nền ZGO.



Hình 5. Phổ UV-Vis của vật liệu Zn_2GeO_4 và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+}.

Kẽm germanat pha tạp với mangan (ZGO:Mn^{2+}) đã được nghiên cứu rộng rãi như là một loại chất phát quang xanh mới cho màn hình phát xạ trường (Fed) [14]. Hình 6 là sơ đồ mô tả cơ chế sự kích thích và phát xạ của vật liệu ZGO:Mn^{2+}.



Hình 6. Sơ đồ mô tả cơ chế sự kích thích và phát xạ của vật liệu ZGO:Mn^{2+}.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu Zn_2GeO_4 phát xạ trong vùng hồng ngoại gần (~740 nm) và Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} phát xạ xanh lá cây (~535 nm) bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với xử lý nhiệt tại 1270°C-2 giờ trong môi trường không khí. Các vật liệu thu được có dạng hạt, kích thước vào khoảng 2-6 µm. Vật liệu Zn_2GeO_4 phát xạ mạnh trong vùng hồng ngoại gần tại 740 nm. Nguồn gốc của phát xạ này là do sự truyền năng lượng từ các khuyết tật của NBOHs sang các trạng thái khuyết tật trong Zn_2GeO_4. Vật liệu Zn_2GeO_4:Mn^{2+} có phổ phát xạ tại ~535 nm là do chuyển đổi $^4T_1$-$^6A_1$ của ion Mn^{2+}. Vật liệu Zn_2GeO_4:5%Mn^{2+} thu được có thể thay thế các loại bột huỳnh quang chứa đất hiếm thương mại. Các vật liệu chế tạo được nhằm định hướng ứng dụng trong thiết bị quang điện tử, chế tạo các điốt phát quang ánh sáng trắng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số **103.03-2016.14**

Tài liệu tham khảo

[1] Bo, L. I., Shu-yan, S., Xiu-juan, S. U. N., Jing, P., Bo, W., & Yan, X., *Chem. Res. Chinese Universities*, 28, pp. 764–767 (2012).

[2] Gu, Z., Liu, F., Li, X., & Pan, Z. W, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(20), pp. 7488 (2013).

[3] Liu, Z., Jing, X., & Wang, L., *J. Electrochem. Soc.*, 154, pp. H500 (2007).

[4] Sato, J., Kobayashi, H., Ikarashi, K., Saito, N., Nishiyama, H., & Inoue, Y. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(14), pp. 4369–4375 (2004).

[5] Su, Y., Meng, X., Chen, Y., Li, S., Zhou, Q., Liang, X., & Feng, Y., *Materials Research Bulletin*, 43(7), pp. 1865–1871 (2008).

[6] Hung, C.-C., Chang, M.-P., Ho, C.-Y., Yu, C.-K., & Lin, W.-T., *Journal of The Electrochemical Society*, 157(4), pp. K80 (2010).

[7] Lin, K., Ma, B., Su, W., & Liu, W., *Applied Surface Science*, 286, pp. 61–65 (2013).

[8] Huang, J., Ding, K., Hou, Y., Wang, X., & Fu, X., *Chem Sus Chem*, 1(12), pp. 1011–1019 (2008).

[9] Takeshita, S., Honda, J., Isobe, T., Sawayama, T., & Niikura, S., *Crystal Growth & Design*, 10(10), pp. 4494–4500 (2010).

[10] Liang, J., Xu, J., Long, J., Zhang, Z., & Wang, X. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(36), pp. 10622 (2013).

[11] Cong, Y., He, Y., Dong, B., Xiao, Y., & Wang, L., *Optical Materials*, 42, pp. 506–510 (2015).

[12] Xie, Z.-Y., Lu, H.-L., Zhang, Y., Sun, Q.-Q., Zhou, P., Ding, S.-J., & Zhang, D. W., *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 368–371 (2015).

[13] El Ghoul, J., Omri, K., Gómez-Lopera, S. A., & El Mir, L., *Optical Materials*, 36(6), pp. 1034–1039 (2014).

[14] Zhang, Q., & Wang, J.,*Applied Physics A*, 108(4), pp. 943–948 (2012).

OPTICAL PROPERTIES OF SILICON NANOSTRUCTURE FABRICATED BY CHEMICAL ETCHING

Nguyen Van Minh[1,2,]*, Chu Manh Hoang[1,]*

[1]International Training Institute for Materials Science, Hanoi University of Science and Technology, No. 1, Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam
[2]Division of general physics, faculty of basic and fundamental sciences, Viet Nam Maritime University, No.484, Lach Tray, Le Chan, Hai Phong, Viet Nam.

*Email: hoangcm@itims.edu.vn, minhnv@itims.edu.vn

Abstract:

Top-down or bottom-up approach can be emloyed to fabricate silicon nano-pillars (SiNPs) which have various application in solar cell, lithium battery, SERS substrate. Metal assisted chemical etching (MACE) is top-down technique which is simple and cost-effective technique and will be being utilized for silicon etching. In our study, SiNPs with diameter of 100 nm to 200 nm were fabricated by MACE with silver nano-net formed on silicon substrate. But measurements show strong photo-luminescence (PL) characteristics. Structural analysis have been carried out to clarify the PL origin. It turns out that nano-scale roughness on the sidewall of the SiNPs takes responsibility for that. In this paper, the influence of diameter and height of the SiNPs to the intensity of the PL characteristics will also be presented.

Keywords: Metal assisted chemical etching, nano-sphere lithography, silicon nano-pillars, photoluminescence, reflectance.

INTRODUCTION

Silicon nano-pillars (SiNPs) have been drawing attention from researchers due to various applications in solar cell [1], surface enhanced Raman scattering (SERS) [2], lithium ion battery [3] and so on. Some lithographic techniques can be utilized to fabricate silicon nano-pillars, such as e-beam lithography [4], nanoimprint lithography [5], [6], laser interference lithography [7], [8] combined with reactive ion etching [5], [9]. These techniques are all expensive and technically complicated. Recently, metal assisted chemical etching (MACE) has been utilized to fabricate semiconductor nano-pillars and nanowires. In combination with nano-sphere lithography, hexagonally ordered array of SiNPs can be achieved cost-effectively.

In this work, the photo-luminescence (PL) and structural characteristics of SiNPs fabricated by nano-sphere lithography and MACE are investigated. The origin of PL spectrum will be clarified and the dependence of PL intensity to diameter and height of the SiNPs will be discussed.

EXPERIMENT

The fabrication process is illustrated in figure 1, which includes nano-sphere lithography steps creating Ag mesh with array of ordered nano-holes and MACE forming monolithic SiNPs. In this process, the distance and diameter of SiNPs is mainly determined by initial diameter and miniaturized diameter of silica nano-spheres.

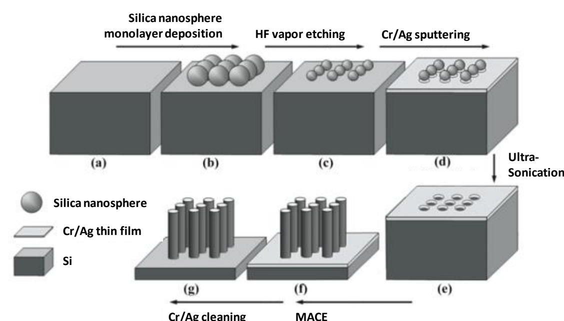


Figure 1: SiNPs fabrication process ulilizing nano-sphere lithography and MACE: a) cleaning and hydrophylic surface rendering; b) CPMSNs deposition; c) CPMSNs to NCPMSNs by HF vapor etching; d) Ag thin film sputtering; e) silica spheres cleaning by ultra-sonication; f) MACE and g) Ag etching.

Firstly, a one-side polished p-type 4 inches silicon wafer is cut into 1cm x 1cm substrates which are cleaned and rendered to hydrophilic by wet chemical steps as described in Table 1.

The silicon substrates are sequentially ultra-sonicated in acetone, ethanol, and deionized

water, as described in step 1, to clean dust particles and organic substances from the surface. High degree of substrate wettability is crucial for self-assembly process of nano-spheres into close-packed monolayer [10], which is

Table 1: Steps for cleaning substrate and creating hydrophilic substrate surface

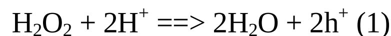
Step 1	Ultra-sonication in acetone	20 min
	Ultra-sonication in ethanol	10 min
	Ultra-sonication in DI water	5 min
Step 2	H_2O:NH_4OH:(30 %) H_2O_2 (5:1:1 (v/v/v))	30 min

realized by immersing the substrates into the oxidizing solution in step 2.

A colloidal suspension of silica particles stored in ethanol with wt% of 0.25 % is prepared by sol-gel method. Prior to coating on the silicon substrate, the suspension was ultra-sonicated in 10 minutes to evenly disperse silica particles. Using self-assembly technique with slope substrate described in [11], the monolayer of silica nano-spheres is formed (figure 1.b). The CPMSNs is then converted into non-closed-packed monolayer of silica nano-spheres (NCPMSNs) with size reduction of the silica nano-spheres by HF vapor etching (described in [12]) while their position on substrate is unchanged (figure 1.c).

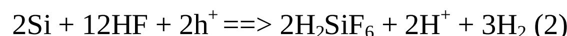
The NCPMSNs is used as a template for making an Ag mesh with nano-holes whose order is as formed in the NCPMSNs. Sputtering an Ag thin film on the NCPMSNs (figure 1.d) is realized by a DC sputtering system following ultra-sonicating away the silica nano-spheres in 5 minutes leaving an Ag mesh on silicon substrate surface (figure 1.e). A 3 nm chromium thin film is employed for better adhesion of the Ag thin film with silicon substrate surface.

A mixed solution of H_2O_2 (30 %) : HF(49 %) : DI water with 0,5 ml : 2 ml : 17,5 ml is prepared for MACE. The etching of the silicon substrate assisted by the Ag mesh is realized at room temperature. The etching mechanism of silicon is described in figure 2 [13]. H_2O_2 combines with proton H^+ on the interface between solution and Ag thin film producing holes h^+ as the following reaction (1).



$H_2O_2 + 2H^+ \Longrightarrow 2H_2O + 2h^+$ (1)

The holes h^+ diffuse through the Ag thin film to the interface with silicon substrate surface to etch silicon atoms by reaction (2).



$2Si + 12HF + 2h^+ \Longrightarrow 2H_2SiF_6 + 2H^+ + 3H_2$ (2)

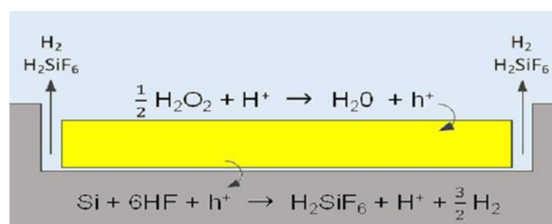


Figure 2: MACE mechanism of silicon [13].

As a result, silicon is etched at the interface of Ag thin film and silicon anisotropically. By this way, SiNPs array is fabricated using Ag mesh on silicon substrate surface.

Finally, Ag thin film is etched in $HNO_3$100% solution.

RESULTS AND DISSCUSSION

FESEM image of the CPMSNs and NCPMSNs is shown in figure 3. Based on these images, the average size of the silica nano-spheres before and after etching in HF vapor can be estimated by ImageJ software to be 235 nm (figure 3.a) and 163 nm (figure 3.b), respectively.

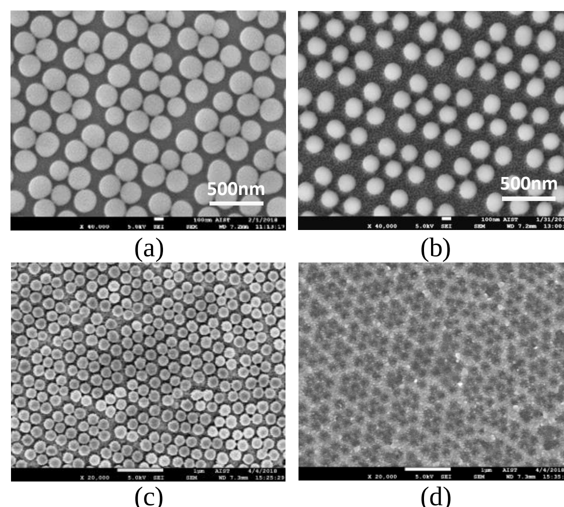


Figure 3: FESEM image of the CPMSNs (a) and the NCPMSNs after etching in HF vapor in 240 s (b); Ag sputtering (c) and after ultra-sonicating (d). Scale bar in (a,b) and (c,d) is 500 nm and 1 µm, respectively.

Ag sputtering is performed on the NCPMSNs to form an Ag mesh through interstitial space between nano-spheres (figure 3.c). Ag atoms on top of the nano-spheres are swept away after ultra-sonicating in DI water resulting in an Ag mesh on the silicon substrate (figure 3.d).

SiNPs are fabricated by etching silicon substrate in HF/H_2O_2 solution with assistance of the Ag mesh. FESEM images of the as-fabricated SiNPs are shown in figure 4.

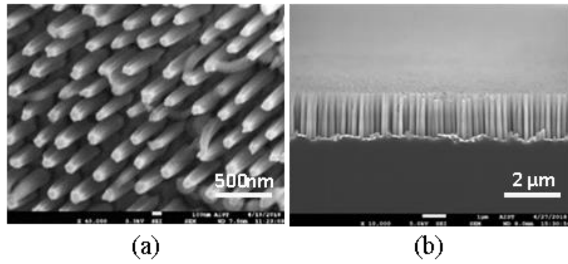


Figure 4: (a) Top-view FESEM image of SiNPs taken at ^{X}40000; scale bar is 500nm. (b) Side-view FESEM image of SiNPs array captured at ^{X}10000; scale bar ís 2 µm.

Photoluminescence (PL) spectrum is measured on the as-fabricated SiNPs using excited laser wavelength of 325 nm. The result shown in figure 5 indicates that the fabricated SiNPs has a PL peak in the visible light wavelength around 650 nm while bulk silicon substrate has no PL. In literature, bulk silicon is an indirect bandgap (E_g = 1.17 eV corresponding to a wavelength of 1060 nm), PL peak can only be observed at low temperature.

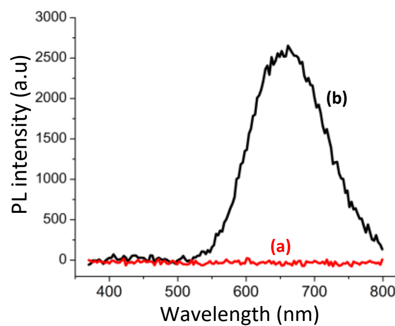


Figure 5: PL spectrum of bulk silicon (a) and the as-fabricated SiNPs (b).

The natural SiO_2 on the sidewall of the SiNPs is cleaned by dipping in HF 1% for 1 minute. The PL peak is shifted to shorter wavelength as shown in figure 6.

Scanning TEM image of the SiNPs in figure 7.a shows silicon nanocrystals (SiNCs) with size ranging from some to some tens of nanometer decorated on the side wall of the SiNPs which constitute a porous shell. The porous silicon is formed in the MACE process as excess holes diffuse from the interface of Ag/silicon to the sidewall of the SiNPs and distributes unevenly. As a result, silicon etching continues on the sidewall to form porous Si.

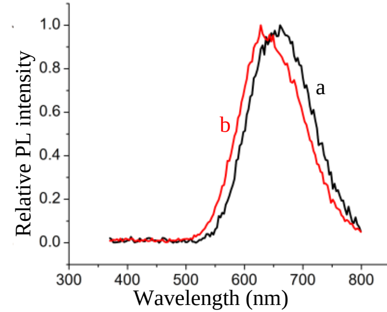


Figure 6: Relative PL intensity of the as-fabricated SiNPs (a) and SiNPs after etching in HF 1% in 1 minute (b).

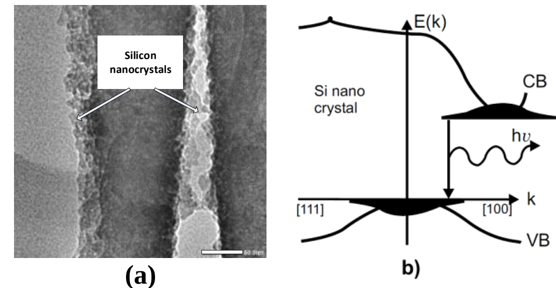


Figure 7: a) Scanning TEM image of the SiNPs. b) Quasi-direct energy band of SiNCs.

PL phenomenon of porous silicon has been observed by many research groups and can be explained by quantum confinement effect and quasi-direct energy band model. In SiNCs, electrons in the LOMO and holes in the HOMO have an increase of kinetic energy due to Shrodinger uncertainty rule resulted in larger bandgap and overlap of their wave function resulted in higher recombination efficiency as depicted in figure 7.b. As a result, the PL peak is shifted to shorter wavelength and has much higher intensity compared to bulk silicon, respectively.

To confirm the role of SiNCs on the PL spectrum, the porous silicon is etched by oxidizing in ambient air for 5 minutes at 800^{o}C following by HF1% dipping for 1 minute. The investigated result shows that PL peak disappears after cleaning the porous silicon.

The dependence of the PL intensity on the height and diameter of the SiNPs are also investigated. The PL intensity is proportional to the surface area of the SiNPs. As height and diameter of the SiNPs are increased, the surface area is increased leading to higher PL intensity.

CONCLUSION

Well-ordered SiNPs have been successfully fabricated by nano-sphere lithography and MACE. Silicon nanocrystals decorated on SiNP's wall are responsible for photoluminescence phenomenon due to quantum confinement effect. Enhancement of the PL intensity can be achieved by increasing SiNPs' height and diameter.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is funded by the Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2018-PC-075.

References

1. E. Garnett and P. Yang, Nano Lett., vol. 10, no. 3, pp. 1082–1087, 2010.

2. T. Li et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 8, no. 24, pp. 15668–15675, 2016.

3. C. K. Chan et al., Nat. Nanotechnol., vol. 3, no. 1, pp. 31–35, 2008.

4. L. S. Basalaeva et al., Thin Solid Films, vol. 672, pp. 109–113, 2019.

5. E. Mills, J. Cannarella, Q. Zhang, S. Bhadra, C. B. Arnold, and S. Y. Chou, J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom., vol. 32, no. 6, p. 06FG10, 2014.

6. D. Visser, B. D. Choudhury, I. Krasovska, and S. Anand, Opt. Express, vol. 25, no. 11, p. 12171, 2017.

7. J. Yang et al., Light Sci. Appl., vol. 3, no. 000, p. 0, 2014.

8. J. NanoStructures, vol. 4, no. 4, pp. 419–424, 2014.

9. P. V. Antonov, M. R. Zuiddam, and J. W. M. Frenken, J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS, vol. 14, no. 4, p. 044506, 2015.

10. V. Solis-Tinoco, S. Marquez, B. Sepulveda, and L. M. Lechuga, RSC Adv., vol. 6, no. 88, pp. 85666–85674, 2016.

11. N. Van Minh, N. T. Hue, N. T. H. Lien, and C. M. Hoang, Electron. Mater. Lett., vol. 14, no. 1, pp. 64–69, 2018.

12. N. Van Minh, N. N. Son, N. T. H. Lien, and C. M. Hoang, Micro Nano Lett., vol. 12, no. 9, pp. 656–659, 2017.

13. N. Geyer, B. Fuhrmann, Z. Huang, J. De Boor, H. S. Leipner, and P. Werner, J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 24, pp. 13446–13451, 2012.

XÂY DỰNG MÔ HÌNH ĐIỆN CỦA TRANSISTOR CÓ ĐỘ LINH ĐỘNG ĐIỆN TỬ CAO TRÊN CƠ SỞ CHUYỂN TIẾP DỊ THỂ AlGaN/GaN

Nguyễn Trung Đô, Nguyễn Hoàng Thoan*, Trần Minh Quang, Đào Anh Tuấn, Nguyễn Ngọc Trung

Viện Vật lý Kỹ thuật, Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: thoan.nguyenhoang@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Chúng tôi phát triển một mô hình vật lý phân tích tính chất điện cho transistor có độ linh động điện tử cao (HEMT và MOS-HEMT) trên cơ sở cấu trúc dị thể AlGaN/GaN nhằm nghiên cứu đặc trưng I_{DS}-V_{DS}, đặc tính truyền dẫn, hệ số truyền dẫn và độ dẫn máng của linh kiện. Vùng tuyến tính và phi tuyến tính của dòng máng được tính toán riêng biệt rồi hợp nhất để thu được đặc trưng I_{DS}-V_{DS}. Điện áp ngưỡng thu được từ đồ thị của đặc tuyến truyền dẫn và được kiểm chứng lại nhờ hệ số truyền dẫn. Trong nghiên cứu này, chúng tôi cũng xét đến ảnh hưởng của phân cực đến điện áp ngưỡng của thiết bị. Thêm vào đó, ảnh hưởng của chiều dày lớp oxit cực cửa, của nồng độ Al trong lớp rào thế tới tính chất điện của linh kiện cũng được tính đến.

Từ khóa: AlGaN/GaN, transistor có độ linh động điện tử cao, đặc trưng I-V.

1. GIỚI THIỆU

Quy trình công nghệ sản xuất linh kiện vi điện tử (IC) dựa trên vật liệu bán dẫn Silic là một trong những thành tựu khoa học–công nghệ nổi bật nhất của thế kỷ 20, là tiền đề cho sự phát triển khoa học công nghệ ngày nay. Lĩnh vực công nghệ này gắn liền với tên của các nhà khoa học nổi tiếng thế giới như: Kilby (Texas Instruments 1958, nhận Nobel Prize năm 2000); Noyce, Hoerni (Fairchild -1961); Gordon Moore (Fairchild-1965- với định luật Moore) và Andy Grove (đồng sáng lập hãng điện tử Intel). Trong vài thập niên qua, kích thước của linh kiện MOSFET, phần tử cơ bản trong linh kiện vi điện tử bán dẫn, ngày càng thu nhỏ, và mật độ linh kiện ngày càng tăng theo định luật Moore [1], [2]. Tuy nhiên, khi linh kiện ngày càng nhỏ, các thông số của linh kiện tiến tới những giới hạn vật lý, bao gồm sự xuyên ngầm điện tử làm gia tăng dòng rò cực cửa hay đánh thủng lớp ô-xit cực cửa. Chính vì vậy, các nhà khoa học trên toàn thế giới không ngừng tìm kiếm và sáng tạo các vật liệu mới, thiết kế mới, có thể thay thế vật liệu và công nghệ Silic, có tính chất nổi trội hơn, có thể ứng dụng để sản xuất linh kiện trên dây chuyền công nghệ. Họ vật liệu bán dẫn GaN/AlGaN đang là lựa chọn có tính khả thi rất cao tại thời điểm hiện nay.

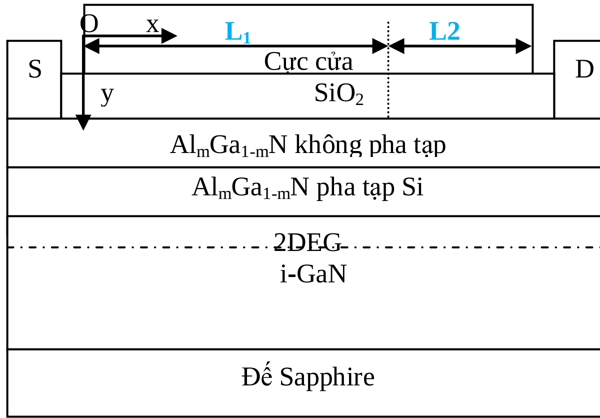
Các "transistor linh động điện tử cao", HEMT, dựa trên nền gallium nitride (GaN), và đặc biệt là HEMT dựa trên cấu trúc dị thể AlGaN/GaN, đã trở thành loại linh kiện công suất hoạt động vùng vi sóng (cao tần) trên nền vật liệu rắn có triển vọng ứng dụng cao nhất do khả năng làm việc ở mật độ năng lượng cao hơn ở tần số cao hơn so với linh kiện trên nền bán truyền thống. Điều này được cho là do sự kết hợp độc đáo của tính chất vật liệu GaN, bao gồm độ rộng vùng cấm lớn (3,04 eV của GaN đến 6,2 eV của AlN), điện áp đánh thủng lớn (~ 3×10^6 V/cm) và vận tốc trôi bão hòa của điện tử lớn (>2×10^7 cm/s)[3]. Các chất bán dẫn có bề rộng vùng cấm lớn để được sử dụng để chế tạo transistors hoạt động ở nhiệt độ cao hơn nhiều, điện áp làm việc lớn, và mức công suất cao hơn nhiều so với linh kiện chế tạo trên các vật liệu bán dẫn thông thường như Si, GaAs và indium phosphide (InP). Transistor HEMTs dựa trên GaN dùng cho các bộ khuếch đại hoạt động ở mức công suất cao, nhiệt độ cao và trong môi trường khắc nghiệt.

Trong bài báo này, chúng tôi xây dựng mô hình khảo sát đặc trưng điện cho HEMT và MOS-HEMT dựa trên cấu trúc dị thể AlGaN/GaN. Mô hình rút gọn đơn giản chỉ áp dụng trong trường hợp HEMT kênh dài. Mô hình mở rộng đúng ngay cả trong trường hợp kênh dẫn ngắn.

2. XÂY DỰNG MÔ HÌNH

Chúng tôi xây dựng mô hình cho HEMT trên cơ sở cấu trúc AlGaN/GaN dựa trên mô hình của

Chang và Fetterman đã xây dựng cho AlGaAs/GaAs HEMT [4]. Hình 1 trình bày sơ đồ cấu tạo của linh kiện MOS-HEMT trong nghiên cứu này.



Hình 1: Cấu trúc của linh kiện MOS-HEMT AlGaN/GaN sử dụng trong mô phỏng [4].

Linh kiện transistor AlGaN/GaN HEMT chúng tôi sử dụng để mô phỏng có lớp AlGaN pha tạp Si, vì vậy các điện tích phân cực và điện tích cố định do pha tạp cần phải được đưa vào trong tính toán về điện áp ngưỡng của HEMT. Với một linh kiện transistor MOS HEMT điện áp ngưỡng ngoài phụ thuộc vào hiệu ứng phân cực hạt tải ta phải xét tới ảnh hưởng của lớp ô-xit dưới lớp điện cực cửa. Biểu thức điện áp ngưỡng V_{th} được tính như sau [5]:

$$V_{th} = \theta_b - \Delta E_c - \frac{qN_D d_d^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_b} - \frac{\sigma_p d}{\varepsilon_0\varepsilon_b} - \frac{Q_{ox}}{2C_{ox}} - \frac{\sigma_p}{C_{ox}} \quad (1)$$

Trong đó: σ_p là mật độ điện tích phân cực,

θ_b là chiều cao rào thế Schottky,

d là độ dày tổng cộng của lớp AlGaN,

d_d là chiều dày lớp AlGaN pha tạp,

ε_0 là hằng số điện môi của chân không,

ε_b là hằng số điện môi của lớp AlGaN,

N_D là nồng độ pha tạp trong lớp AlGaN,

C_{ox} là điện dung của lớp oxide,

ΔE_c là độ chênh mức Fermi (tại 300 K, lấy ΔE_c =0),

Q_{ox} là điện tích cố định trong lớp oxide.

Hiện tượng phân cực tự phát và phân cực điện, kết hợp với sự chênh lệch bề rộng vùng cấm giữa lớp đế GaN và lớp rào thế AlGaN làm hình thành lớp khí điện tử hai chiều (2DEG) tại sát phân biên GaN/AlGaN. Mật độ điện tích phân cực xuất hiện tại 2DEG là đại lượng phụ thuộc vào nồng độ Al có trong lớp rào thế $Al_mGa_{1-m}N$ [5]:

$$\sigma_p = -0.52m + 2\frac{a(GaN) - a0(m)}{a0(m)}\left[e31(m) - e33(m)\frac{C31(m)}{C33(m)}\right] \quad (2)$$

Trong đó, a(GaN) và a_0 tương ứng là hằng số mạng của GaN và AlGaN; e_{31} và e_{33} là hệ số áp điện; c_{31} và c_{33} là hằng số độ cứng.

Nghiên cứu này sử dụng mối quan hệ giữa x và một số thông số của MOS-HEMT SiO_2/AlGaN/GaN như bảng 1 [5].

Bảng 1: Một số thông số của MOS-HEMT $Si0_2/Al_mGa_{1-m}N/GaN$ phụ thuộc vào m[5].

Kí hiệu	Biểu thức phụ thuộc vào m
a(GaN)	3,189 Å
$a_0(m)$	-(0,077.m + 3,189) Å
C13	(5m + 103) GPa
C33	(-32m + 405) GPa
e31	(-0,11m – 0,49) C/m^2
e33	(0,73m + 0,73) C/m^2
P_{SP}	(-0,05m) C/m^2
ΔE_g	(6,2-3,4).m-0,8(m(1-m)) eV
ΔE_c	0,68ΔEg eV
$\varepsilon_A/\varepsilon_0$	8,9-0,4m
$\emptyset_b$	1,3m + 0,84
E_b	(8,9-0,4.m).8,85.10^{-14} F/cm

2.1. Mô hình đơn giản

Đây là mô hình gần đúng, áp dụng khá chính xác cho trường hợp MOS-HEMT kênh dài. Trong đó, xem gần đúng đặc tuyến I_{DS}-V_{DS} sẽ đạt trạng thái bão hòa hoàn toàn khi điện áp $V_{DS}>V_{D0}$. Trong mô hình này, dòng máng chỉ do đóng góp của thành phần dòng dẫn trong lớp 2DEG. Nồng độ của lớp khí điện tử 2 chiều (2DEG) phụ thuộc vào thế cực cửa V_g và thế V_x trong kênh 2DEG theo công thức

$$n_s(x) = \frac{q\epsilon_2}{q^2 d + \epsilon_2 a}\left(V_g - V(x) - V_{th}\right) \quad (3)$$

Trong đó, x là tọa độ dọc theo kênh dẫn, ϵ là hằng số điện môi tuyệt đối của AlGaN, d là độ

dày tổng cộng của lớp AlGaN, $a = 0.125\times10^{-12}\,eV.cm^2$.

Dòng máng được cho bởi công thức:

$$I_{DS} = qn_s\left(x\right)Zv\left(x\right) \quad (4)$$

với Z là độ rộng cực cửa, $v\left(x\right)$ là vận tốc của điện tử. Phương trình phụ thuộc của vận tốc vào điện trường là

$$v\left(x\right) = v_s\left(1 - e^{-\xi(x)/\xi_c}\right) \quad (5)$$

Trong đó, v_s là vận tốc bão hòa $\xi_c = {}^{v_s}/_{\mu}$ và μ là độ linh động của điện tử khi điện trường yếu.

Sử dụng $\xi(x) = dV(x)/dx$ rồi thay vào phương trình (4) và (5)

$$\frac{dV\left(x\right)}{dx} = -\xi_c\left(1 - \frac{I_{DS}}{G_0\left(V_g - V_{th} - V\left(x\right)\right)}\right) \quad (6)$$

trong đó

$$G_0 = \frac{q\epsilon_2 Zv\left(x\right)}{q^2 d + \epsilon_2 a} \quad (7)$$

lấy tích phân công thức (6) với x chạy 0 đến L và sử dụng biến đổi tham số

$$t\left(x\right) = \frac{I_D}{G_0\left(V_g - V_{th} - V\left(x\right)\right)} \quad (8)$$

chúng ta thu được

$$I_D\int_{t_0}^{t_L}\frac{dt}{t^2\ln\left(1-t\right)} = -\xi_c LG_0 \quad (9)$$

trong đó,

$$t_0 = \frac{I_{DS}}{G_0\left(V_g - V_{th} - I_D R_s\right)} \quad (10a)$$

và

$$t_L = \frac{I_D}{G_0\left(V_g - V_{th} - V_{DS} + I_D R_D\right)} \quad (10b)$$

với R_S là điện trở của nguồn gây ra bởi điện trở tiếp xúc và điện trở giữa nguồn với kênh dẫn, R_D là điện trở máng. Phương trình (9) mô tả đặc trưng đầu ra I-V của HEMT trước khi dòng đạt bão hòa.

Để thu được dòng bão hòa và thế bão hòa thì cần tính giá trị và đặt giá trị $g_d = \partial I_{DS}/\partial V_{DS}$ tại vùng bão hòa

$$t_{L,sat} = t_L = \frac{I_{DS}}{G_0\left(V_g - V_{th} - V_{DS} + I_{DS}R_D\right)} = 1 \quad (11)$$

Với, V_{DS} và I_{DS} là giá trị thế và dòng bão hòa cho một giá trị thế đầu vào cho trước.

Thay (11) vào (9)

$$C_2\left(t_{os}\right) = \frac{\xi_C LG_0}{I_{DS}} \quad (12)$$

với

$$t_{os} = \frac{I_{DS}}{G_0\left(V_G - V_{DS} + I_{DS}R_D\right)} \quad (13)$$

và C_2 là một hàm được định nghĩa bằng

$$C_2\left(z\right) = \int_1^z\frac{dt}{t^2\ln\left(1-t\right)} \quad (14)$$

Phương trình 12 được sử dụng để tính I_{DS} cho một giá trị thế cho trước. Khi I_{DS} được xác định, V_{DS} có thể tính được từ phương trình 11. Thông thường, chúng ta cần đường cong I_{DS}–V_{DS} để xác định các đặc trưng cơ bản của thiết bị. Phương trình 12 cho phép xác định các đặc trưng một cách nhanh chóng mà không cần đến đường cong I_{DS}–V_{DS}. Đầu tiên, chúng ta xuất phát từ một giá trị cho trước của I_{DS}, xác định $C_2\left(t_{os}\right)$ từ phương trình 12, sau đó tìm t_{os} và cuối cũng thu được V_G từ phương trình 13. Sử dụng phương pháp này, chúng ta có thể tìm rất nhiều điểm (V_G, I_{DS}) để xác định đường cong I_{DS}–V_{DS}.

Để xác định các đặc trưng độ dẫn và điện dung cực cửa trong vùng bão hòa đều rất quan trọng. Bắt đầu từ phương trình 12, độ dẫn bão hòa được cho bởi công thức:

$$g_{ms} = \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_G} = \frac{I_{DS}}{V_G - V_{TO} + \xi_c L \ln(1 - t_{os})} \quad (15)$$

2.2. Mô hình mở rộng

(Mô hình này dùng được trong trường hợp tổng quát, đúng trong cả trường hợp MOS-HEMT kênh ngắn)

Trong mô hình đơn giản nêu trên, chúng ta chỉ xét đến dòng trong kênh 2DEG và chấp nhận rằng dòng này là hằng số sau khi bão hòa khi $V_{DS} > V_{D0}$. Tuy nhiên, dòng thực lại không phải hằng số. Để giải thích điều này, chúng ta sẽ xét đến độ dẫn kênh trong vùng bão hòa khi giải phương trình Poisson hai chiều và điện trở ký sinh gây ra bởi lớp đệm AlGaN không pha tạp.

Chia kênh 2DEG làm 2 vùng: vùng trường yếu $0 \le x \le L_1$, và vùng trường mạnh $L_1 \le x \le L$ như trong hình 1. Tại , $x = L_1$ và $t(L_1) = 1$ điện trường là vô hạn, vận tốc trôi dạt của điện tử là v_s. Từ phương trình 8, thế tại $x = L_1$ là:

$$V_{L_1} = V_g - V_{th} - \frac{I_c}{G_0} \quad (16)$$

Với I_c là dòng trong kênh 2DEG.

Vì chúng ta chỉ xét dòng tại kênh 2DEG trong phần trước nên trong toàn bộ các phương trình và định nghĩa ở mô hình mở rộng, I_{DS} phải được thay thế bằng I_c trong phần này. Mối liên hệ dòng–thế tại vùng trường yếu, theo phương trình 12, được cho bởi

$$L_1 = \frac{I_c C_0(t_0)}{\xi_c G_0} \quad (17)$$

Trong đó, t_0 được định nghĩa như ở phương trình 10a với I_D được thay thế bằng I_c.

Gọi $x' = x - L_1$. Trong vùng trường mạnh, $0 \le x' \le L_2$, chúng ta cần giải phương trình Poisson 2 chiều:

$$\frac{\partial^2 V(x',y)}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2 V(x',y)}{\partial y^2} = -\frac{qN_D(y)}{\epsilon_2} \quad (18)$$

cùng với các điều kiện biên

$$(a) \quad V(0,y) = V_G + \frac{q}{\epsilon_2}\left(\int_0^d N_D(y)dy - \frac{I_c}{qZv_s}\right)y - \frac{q}{\epsilon_2}\int_0^d\int_0^d N_D(y)dydy$$

$$(b) \quad \frac{\partial V}{\partial x'}(0,d) = \xi_0$$

$$(c) \quad V(x',0) = V_g$$

$$(d) \quad \frac{\partial V}{\partial y}(x',d) = -\frac{I_c}{qZv_s}$$

Điều kiện biên (a) đảm bảo tính liên tục của thế tại bề mặt 2 vùng. Trong vùng trường thấp, $x \le L_1$, chúng ta coi trong vùng nghèo, thành phần theo phương x của điện trường là một hàm biến đổi chậm và do đó $\partial^2 V / \partial x^2 \approx 0$ và nhận các điều kiện (a). Trong điều kiện biên (b), tại $x' = 0$, $\xi = \xi_0$ trong kênh 2DEG. Do điều kiện $t(L_1) = 1$ được sử dụng để xác định bề mặt của vùng trường yếu và vùng trường mạnh, vận tốc của điện tử tại $x' = 0$ là v_s và ξ_0 là vô cùng, điều không thể xảy ra về mặt vật lý. Chúng tôi coi ξ_0 chính là điện trường khi vận tốc của điện tử v đạt giá trị là $0,99v_s$. Tất nhiên, bất kỳ lựa chọn nào cho ξ_0 tại giá trị $v = \gamma v_s$ đều được chấp nhận nếu $C_2(\gamma)$ nhỏ hơn nhiều giá trị của $C_2(t_{os})$. Để phù hợp hơn với các điều kiện vật lý, $v = v_s$ trong vùng trường mạnh, chúng tôi chọn giá trị $v(\xi = \xi_0) = 0,99v_s$. Với lựa chọn này, phương trình (16) và (17) vẫn có độ xấp xỉ rất tốt vì $C_2(0.99) \approx 0$. Điều kiện (c) xem cực cửa kim loại như một mặt phẳng đẳng thế. Điều kiện (d) là điều kiện để thành phần theo phương y của điện trường là gián đoạn tại bề mặt dị thể gây ra bởi 2DEG.

Grebene và Ghandli đã giải phương trình Poisson 2 chiều cho trường hợp này bằng cách sử dụng cách tiếp cận tự nhất quán. Ở đây, chúng tôi sẽ trình bày một phương pháp đơn giản và trực tiếp nhằm giải phương trình (18) cùng với các điều kiện biên (a), (b), (c), (d). Sử dụng biến đổi biến số:

$$W(x',y) = V(x',y) + \frac{q}{\epsilon_2}\int_0^y\int_0^y N_D(y)dydy \quad (19)$$

với

$$\frac{\partial^2 W(x',y)}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2 W(x',y)}{\partial y^2}=0 \qquad (20)$$

Điều kiện biên của phương trình 20 được cho bởi:

$$(e)\ W(0,y)=V_g+\frac{q}{\epsilon_2}\left(\int_0^d N_D(y)\,dy-\frac{I_c}{qZv_s}\right)y$$

$$(f)\ \frac{\partial W}{\partial x'}(0,d)=\xi_0$$

$$(g)\ W(x',0)=V_g$$

$$(h)\ \frac{\partial W}{\partial y}(x',d)=\frac{q}{\epsilon_2}\left(\int_0^d N_D(y)\,dy-\frac{I_c}{qZv_s}\right)$$

Sử dụng phương pháp tách biến, giải phương trình (19) chúng ta thu được $W(x',y)$ có dạng:

$$\left(A_1e^{kx'}+B_1e^{-kx'}\right)\left(C_1\cos ky+D_1\sin ky\right)$$

Kiểm tra phương trình 24, ta thấy dạng sau cũng là một lời giải

$$A_2x'y+B_2x'+C_2y+D_2$$

Do vậy, dạng hàm dưới đây được chọn để phù hợp với các điều kiện biên

$$\begin{aligned}W(x',y)&=\left(A_1e^{kx'}+B_1e^{-kx'}\right)\left(C_1\cos ky+D_1\sin ky\right)\\&+A_2x'y+B_2x'+C_2y+D_2\end{aligned} \qquad (21)$$

Cùng với các điều kiện biên (e), (f), (g), (h), chúng ta thu được kết quả

$$\begin{aligned}W(x',y)&=\frac{2d\xi_0}{\pi}\sinh\frac{\pi x'}{2d}\sin\frac{\pi y}{2d}+\\V_G&+\frac{q}{\epsilon_2}\left(\int_0^d N_D(y)\,dy-\frac{I_c}{qZv_s}\right)y\end{aligned} \qquad (22)$$

hoặc

$$\begin{aligned}W(x',y)&=\frac{2d\xi_0}{\pi}\sinh\frac{\pi x'}{2d}\sin\frac{\pi y}{2d}+\\V_G&+\frac{q}{\epsilon_2}\left(\int_0^d N_D(y)\,dy-\frac{I_c}{qZv_s}\right)y-\\&\frac{q}{\epsilon_2}\int_0^y\int_0^d N_D(y)\,dydy\end{aligned} \qquad (23)$$

Tại kênh dẫn 2DEG, $y=d$, thế trên vùng trường mạnh, $L_1\le x\le L$, do vậy được cho bởi công thức

$$V_L-V_{L_1}=\frac{2d\xi_0}{\pi}\sinh\frac{\pi L_2}{2d} \qquad (24)$$

Trong đó, V_L là thế tại điểm $x=L$

Thay phương trình 16 vào phương trình 24

$$L_2=\frac{2d}{\pi}\sinh^{-1}\lambda \qquad (25)$$

với,

$$\lambda=\frac{\pi\left(V_D-V_G+V_{TO}+I_C\left(R_0-R_D\right)\right)}{2d\xi_0} \qquad (26)$$

$$R_0=\frac{1}{G_0} \qquad (27)$$

Kết hợp phương trình 17 và 25 cùng với sử dụng điều kiện $L=L_1+L_2$, đặc tính dòng thế trong kênh sau khi bão hòa có dạng

$$L=\frac{I_cC_2(t_0)}{\xi_cG_0}+\frac{2d}{\pi}\sinh^{-1}\lambda \qquad (28)$$

Tính cả dòng gây ra bởi điện trở kí sinh của lớp đệm không pha tạp GaAs, R_P, dòng máng tổng cộng là

$$I_D=I_c+\frac{V_D}{R_p} \qquad (29)$$

Dòng kênh I_c sau bão hòa và trước bão hòa được xác định lần lượt bởi phương trình 28 và 29, với I_D được thay thế bởi I_c trong định nghĩa của t_0 và t_L.

Với tính chất vi sóng, các thông số như hệ số truyền dẫn, độ dẫn kênh và điện dung cực cửa trong vùng bão hòa cần phải được xác định. Hệ số truyền dẫn được xác định bằng

$$g_m = \frac{I_c\left(1+\frac{\xi_c}{\xi_0}\frac{\ln(1-t_0)}{\sqrt{\lambda^2+1}}\right)}{V_G - V_{TO} + \xi_c\left(L - \frac{2d}{\pi}\sinh^{-1}\lambda\right)\ln(1-t_0) + I_C(R_0 - R_D)\frac{\xi_c}{\xi_0}\frac{\ln(1-t_0)}{\sqrt{\lambda^2+1}}}$$

(30)

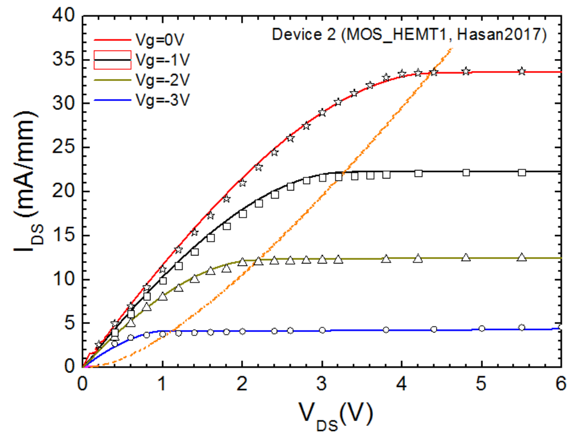
Khi tính toán với mô hình này, chúng tôi tìm được đặc trưng dòng – thế IV trong điều kiện làm việc bình thường, nghĩa là khi lớp AlGaN nghèo hoàn toàn. Khi thế cực cửa vượt quá giá trị ngưỡng, lớp AlGaN không còn là nghèo hoàn toàn do cực cửa Schottky và cấu trúc dị thể, dòng dẫn trong lớp AlGaN phải được xét đến, thứ làm cho hệ số truyền dẫn bị triệt tiêu. Có hai lý do có thể xảy ra khiến cho hệ số truyền dẫn sụt giảm: 1) giá trị các điện trở tăng khi thế cực cửa tăng, 2) điện dung từ cực cửa đến kênh tăng khi thế vào cực cửa tăng. Trong bài báo cáo này, chúng tôi chấp nhận rằng điện trở máng là hằng số trong toàn bộ vùng. Tất nhiên, trong vùng bão hòa, tồn tại một vùng trường mạnh hơn ở gần cực cửa thứ tác động khiến cho điện trở máng tăng. Tuy nhiên, thế trên vùng trường mạnh trong phương trình 28 lại tăng quá mức khi cường độ tín hiệu ở trong vùng có độ linh động vi sai âm (độ dẫn vi sai âm). Điều này cho phép chúng tôi bỏ qua việc độ sụt thế giữa cửa và máng tăng và chấp nhận rằng điện trở máng là hằng số.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

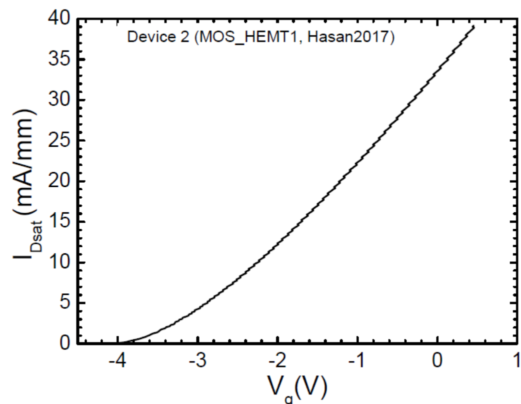
3.1. Mô phỏng linh kiện MOS-HEMT

Linh kiện MOS – HEMT được mô phỏng ở đây là linh kiện điển hình $Al_mGa_{1-m}N/GaN$ với nồng độ mol của Al là m=0,2 và lớp oxide SiO_2 ở dưới cực cửa. Kích thước của cực cửa được chọn cũng có cùng kích thước với linh kiện trong thực nghiệm của Hasan nhằm dễ dàng cho việc so sánh, chiều dài và chiều rộng của cực cửa lần lượt là L_g=40 µm, W_g=153 µm và độ dầy của lớp oxide t_{ox}=10 nm. Ngoài ra, để thống nhất với kết quả thực nghiệm của Hasan, độ linh động điện tử được chọn ở đây là 2200 cm^2/V.s. Cấu trúc của linh kiện được mô tả trong hình 1.

Hình 2 miêu tả đồng thời các đường cong I_{ds}–V_{ds} được tính toán từ mô phỏng cho MOS-HEMT và so sánh với thực nghiệm của Hasan [6], ứng với các điện áp cực cửa V_{gs} khác nhau. Chúng ta có thể thấy dòng I_{DS} đạt được giá trị bão hòa cực đại là 33 mA/mm tại giá trị thế vào cực cửa V_{gs}=0 V. Điều này phù hợp với kết quả nhận được từ báo cáo của Hasan [6]. Ngoài ra, trong hình 2, các số liệu thực nghiệm cũng được đưa vào dưới dạng các ký tự nhằm so sánh sự khác biệt giữa thực nghiệm của Hasan và mô hình mô phỏng. Kết quả thu được cho thấy một sự khác biệt không lớn giữa hai loại kết quả này. Điều này một lần nữa cho thấy sự phù hợp với thực nghiệm của mô hình mô phỏng này.



Hình 2: Đặc trưng I_{DS}-V_{DS} của MOS-HEMT: so sánh lý thuyết và thực nghiệm. Đường nét liền là đặc trưng thu được từ mô phỏng trong nghiên cứu này. Các ký hiệu rời rạc biểu diễn đường thực nghiệm của Hasan và đồng nghiệp [6].



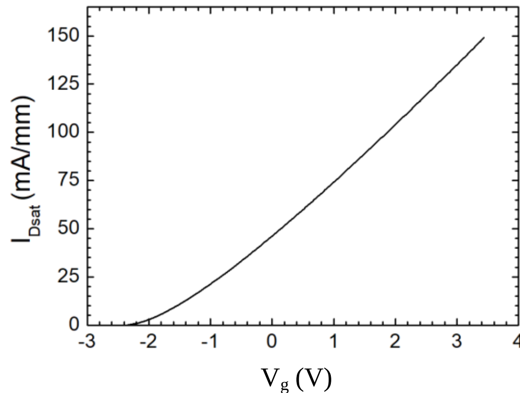
Hình 3: Đặc trưng mô phỏng I_{Dsat} – V_g của transistor HEMT (MOS-HEMT1)[6].

Hình 3 biểu diễn dòng máng trong vùng bão hòa như là một hàm của thế cực cửa đặt vào (đặc trưng I_{Dsat}-V_{gs}) thu được từ mô phỏng. Có thể nhận thấy, giá trị dòng máng trong vùng này tăng dần khi giá trị V_g thay đổi từ -4 đến 0 V. Trong

đó, -4 V chính là giá trị điện áp ngưỡng biến đổi, $V_{th.}$ So sánh với các giá trị thu được từ thực nghiệm, giá trị cho thấy sự phù hợp của mô hình mô phỏng. Hơn nữa, điều này cũng phù hợp với đường cong được chỉ ra trong lý thuyết.

3.2. Mô phỏng linh kiện SiN_x HEMT

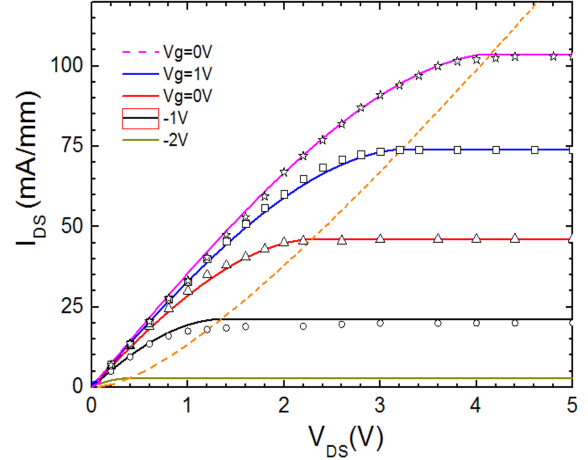
Mô hình mô phỏng trong nghiên cứu này cũng được đem ra so sánh với GaN HEMTs trong thực nghiệm của Tadjer và đồng nghiệp [7]. Điểm khác biệt của linh kiện HEMT trong thực nghiệm của Tadjer so với linh kiện trong thực nghiệm của Hasan là nồng độ Al trong linh kiện HEMT của Tadjer là m=0,25 cùng với kích thước của cực cửa là L_g=5 µm, W_g=100 µm và không có lớp oxide phía trên mà thay vào đó là một lớp SiN_x phía trên lớp cực cửa. Điều này tạo ra những sự khác biệt giữa đặc tính của hai linh kiện HEMT thực nghiệm. Tuy nhiên, sau khi thay đổi một vài thông số đầu vào để phù hợp với linh kiện thực nghiệm, mô hình mô phỏng vẫn cho ra các kết quả phù hợp với số liệu thực nghiệm thu được từ linh kiện của Tadjer và đồng nghiệp [7].



Hình 4: Đặc trưng mô phỏng I_{Dsat} –V_g của transistor HEMT với thông số so sánh với linh kiện thực nghiệm của nhóm Tadjer và đồng nghiệp[7].

Hình 4 mô tả sự phụ thuộc của dòng máng trong vùng bão hòa vào thế cực cửa (I_{Dsat}-V_{gs}). Dòng máng trong vùng này tăng dần khi thế vào cực cửa thay đổi từ giá trị điện áp ngưỡng V_{th}= -2.4 V cho đến giá trị V_g= 2 V.

Hình 5 biểu diễn đường đặc trưng mô phỏng I_{DS}–V_{DS} thu được khi thay đổi các giá trị đầu vào V_g, và so sánh với thực nghiệm của Tadjer và đồng nghiệp [7]. Chúng ta thu được giá trị của dòng máng bão hòa là 104 mA/mm đạt được tại V_g=-2. Điều này là hoàn toàn phù hợp khi so sánh với đồ thị thực nghiệm và minh chứng cho sự đúng đắn của mô hình mô phỏng.



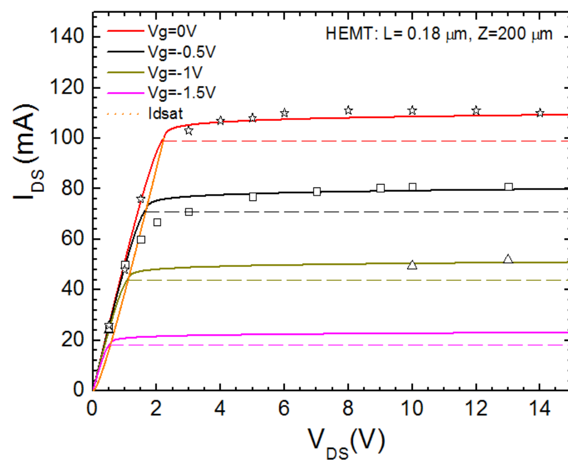
Hình 5: Đặc trưng I_{ds}-V_{ds} của HEMT-Tadjer: so sánh lý thuyết trong nghiên cứu này và thực nghiệm của nhóm Tadjer và đồng nghiệp. Đường nét liền là đặc trưng thu được từ mô phỏng trong nghiên cứu này. Các ký hiệu biểu diễn đường thực nghiệm [7].

3.3. Mô phỏng linh kiện HEMT kênh ngắn

Trong phần này, chúng tôi trình bày kết quả mô phỏng trong trường hợp HEMT kênh ngắn. Với loại transistor này, mô hình bình thường không được sử dụng để mô hình hóa do dòng máng tại vùng bão hòa trên thực tế không phải là một hằng số. Do vậy, mô hình mở rộng được áp dụng để tính toán. Mô hình transistor ở đây của chúng tôi HEMT được đưa vào để mô phỏng cũng là một linh kiện $Al_mGa_{1-m}N$/GaN với nồng độ mol của Al m=0,25. Chiều dày lớp $Al_{0.25}Ga_{0.75}N$ là 20 nm được đặt phía trên lớp GaN 2 µm, bỏ qua lớp ô-xit. Tuy nhiên, điểm khác biệt là ở mô hình này là kích thước cực cửa kim loại gồm chiều rộng W_g=200 µm và chiều dài L_g=0,18 µm. Các kết quả mô phỏng được so sánh với số liệu thực nghiệm thu được từ nghiên cứu của Yoon và các đồng nghiệp [8].

Hình 6 thể hiện đặc trưng I_{DS}-V_{DS} của HEMT-Yoon khi thay đổi giá trị đầu vào của thế cực cửa V_g. Các đường cong đặc trưng I_{DS}-V_{DS} ứng với các giá trị V_g = -1, -0.5 và 0 V đều cho các giá trị tương đối sát với phần số liệu thực nghiệm (các ký hiệu rời rạc trên hình 6). Ngoài ra, giá trị dòng máng bão hòa thu được từ số liệu mô

phỏng tại giá trị V_g = 0 V là 112 mA. Điều này là phù hợp với kết quả có trong báo cáo của Yoon [8].



Hình 6: Đặc trưng I_{DS}-V_{DS} của HEMT kênh ngắn. Đường nét liền là đặc trưng thu được từ mô phỏng trong nghiên cứu này. Các ký hiệu biểu diễn đường thực nghiệm từ nghiên cứu của Yoon và đồng nghiệp [8].

Ngoài ra, chúng tôi cũng tính toán sự phụ thuộc của dòng máng bão hòa vào thế cực cửa V_g. Kết quả cho thấy dòng máng bão hòa tăng dần khi V_g tăng dần từ giá trị điện áp ngưỡng V_{th} = -2,03 V cho đến giá trị V_g= 0 V. Điều này là trùng khớp với đường cong có được từ thực nghiệm của Yoon. Cùng với đồ thị ở hình 6, điều này chứng tỏ mô hình chúng tôi xây dựng là phù hợp cho linh kiện HEMTs với kênh dẫn ngắn.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã thành công trong việc phát triển mô hình mô phỏng tính chất điện của HEMT MOS-HEMT AlGaN/GaN từ mô hình của Chang và Fetterman cho HEMT AlGaAs [3]. Chúng tôi tiếp tục phát triển mô hình, thay đổi một số thông số kích thước, cấu tạo của MOS-HEMT để khảo sát sự phụ thuộc thông số kích thước, cấu tạo tới đặc trưng điện. Kết quả mô phỏng HEMT, MOS-HEMT phù hợp với kết quả thực nghiệm. Dựa vào điều chỉnh độ dày của chiều dày lớp ô-xit ta có thể điều khiển giá trị điện áp ngưỡng. Khi tăng nồng độ Al trong lớp rào thế AlGaN ta thu được dòng I_{Dsat} lớn hơn.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2015.31.

Tài liệu tham khảo

1. T. Miura, IEEE Trans. Microw. Theory Tech., vol. 50, no. 3, pp. 780–782 (2002).

2. G. E. Moore, , *Electronics*, vol. 38, no. 8, p. 114, (1965).

3. Sanna Taking, *AlN/GaN MOS-HEMTs Technology*, University of Glasgow (2012).

4. Chian-Sern Chang, Harold R. Fetterman, IEEE, vol ED.34, No.7 (1987).

5. Guangpu Liu, An analytical model for AlGaN/GaN HEMT with polarization effects for high power applications, a graduate project for the degree of masters of sience in electrical engineering, California State University, Northridge, Aug 2016.

6. M. R. Hasan, A. Motayed, M. S. Fahad, M.V. Rao, Journal of Vacuum Science and Technology, B35, 052202, (2017).

7. M. J. Tadjer, T. J. Anderson, K. D. Hobart, M. A. Mastro, J. K. Hite, J. D. Caldwell, Y. N. Picard, F. J. Kub, C. R. Eddy (2010), Journal of Electronic Materials, vol 39, No.11 (2010).

8. H. S. Yoon, B.-G. Min, J. M. Lee, D. M. Kang, H. K. Ahn, K.-J. Cho, J.-W. Do, M. J. Shin, H.-W. Jung, S. I. Kim, H. C. Kim and J. W. Lim, Journal of the Korean Physical Society, Vol.17, No.6, pp. 360 ~ 364 (2017).

NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT TẠI PHÂN BIÊN CẤU TRÚC ALD HFO_2/GAN BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DUNG-ĐIỆN ÁP

Nguyễn Trung Đô, Nguyễn Hoàng Thoan*, Nguyễn Ngọc Trung, Vũ Ngọc Tước, Lê Thị Hồng Liên

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: thoan.nguyenhoang@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung tìm hiểu nghiên cứu về tính chất điện của tụ điện MOS Au/HfO_2/GaN với HfO_2 được chế tạo trên đế GaN loại p bằng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử. Từ các phép đo điện, chúng tôi cũng quan sát được các hiệu ứng của các bẫy oxit và bẫy bề mặt. Hằng số điện môi của HfO_2, thế dải phẳng và nồng độ của bẫy điện tích bề mặt thu được từ phép đo điện dung-điện áp (CV). Nồng độ điện tích cố định trong lớp ô-xít, nồng độ bẫy điện tích tại phân biên HfO_2/GaN được ước tính thông qua phép đo CV hai chiều ở các nhiệt độ khác nhau.

Từ khóa: Tụ MOS, HfO_2, GaN, đặc trưng điện dung-điện áp (CV), bẫy bề mặt.

GIỚI THIỆU

Ngày nay, sự phát triển của các thiết bị công suất và các ứng dụng hiện đại như điện thoại thông minh, bộ chuyển đổi điện năng đang giúp cho cuộc sống của con người ngày càng trở nên thuận tiện hơn. Tuy nhiên, vật liệu điển hình trước đây, Silicon, hiện tại đã đạt đến các giới hạn nên sẽ khó khăn khi thiết kế cũng như chế tạo các thiết bị mới với các đặc tính tốt hơn dựa trên Silicon. Do vậy, nhu cầu về một hay nhiều loại vật liệu mới trở thành một vấn đề quan trọng của vật lý hiện đại. Bán dẫn GaN là một sự lựa chọn của các nhà nghiên cứu hiện nay vì các đặc tính của vật liệu này, ví dụ như độ linh động điện tử cao, trường đánh thủng lớn và độ bền cao... Ứng dụng thông dụng nhất của GaN hiện nay là trong các transistor có độ linh động điện tử cao (HEMT, high electron mobility transitor). Thiết bị này có một phân lớp đặc biệt gọi là lớp khí điện tử hai chiều (2DEG) và đặc trưng này cho phép HEMT GaN có thể hoạt động tại vùng tần số cao và cực cao (~10MHz) [1]. Dòng điện dẫn từ nguồn tới máng của HEMT GaN được điều khiển bằng điện trường do đặt điện áp lên cực cửa của cấu trúc MOS. Lớp ô-xit trong cấu trúc MOS có vai trò làm giảm dòng rò và dòng sụt xuất hiện trong thiết bị chưa được thụ động hóa gây ra bởi các bẫy điện tử tồn tại giữa cực cửa và cực máng.

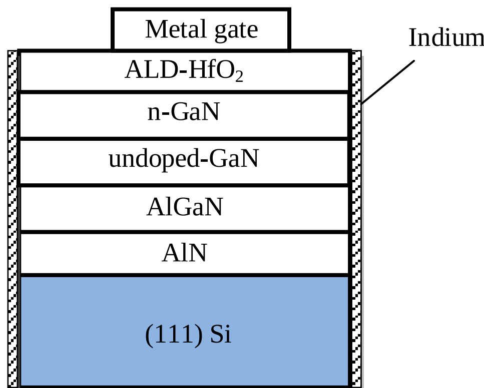
Hiện tại, có rất nhiều các loại vật liệu có hằng số điện môi cao (high–k) như Gd_2O_3, Al_2O_3, HfO_2… được sử dụng để chế tạo cấu trúc MOS. Hằng số điện môi cao tăng cường mật độ điện dung cực cửa, qua đó làm tăng khả năng điều khiển dòng của transistor. Độ rộng vùng cấm của cực cửa cách điện phải lớn tính cách điện do hình thành sự gián đoạn trong cấu trúc vùng năng lượng của cấu trúc MOS (HfO_2 – 5,45 eV, Al_2O_3 – 6,75 eV) [2,3]. Tuy nhiên, chất lượng của bề mặt bán dẫn và lớp cách điện có một vai trò quan trọng trong việc quyết định đặc tính các linh kiện như tụ MOS, transitor MOSFET. Bẫy bề mặt gây ra sự suy giảm của nhiều tính chất của MOSFET như hệ số truyền dẫn, độ linh động hạt tải và điện áp ngưỡng [4]. Bài báo này nghiên cứu chế tạo cấu trúc MOS trên cơ sở ô-xit HfO_2 và bán dẫn GaN, và khảo sát đặc trưng điện của linh kiện.

THỰC NGHIỆM

Mẫu MOS Au/ALD-HfO_2/GaN/In thực nghiệm có sơ đồ cấu trúc được mô tả trong hình 1. Đế bán dẫn là lớp màng mỏng epitaxy n-GaN dày 200 nm chế tạo trên phiến (111)Si dày 200 μm tại RMIT, Singapore. Một lớp đệm bao gồm AlN và AlGaN được sử dụng nhằm để tăng độ tương thích hằng số mạng giữa lớp đế Si và lớp bán dẫn GaN. Có ba loại phiến đế GaN là RUN425, RUN427 và RUN429 với mật độ lệch mạng tương ứng là $18{,}3\times10^9$, $2{,}3\times10^9$ và $1{,}3\times10^9$ cm^{-2} được tạo ra do sự thay đổi cách chế tạo các lớp đệm. Lớp ô-xit HfO_2 được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng lớp nguyên tử (phương pháp ALD) Trước khi tiến hành ALD lớp điện môi HfO_2, mẫu được nhúng vào dung dịch axit HCl loãng ($HCl:H_2O$ = 1:5) trong vòng 3 phút nhằm

làm sạch mẫu. Sau đó, một lớp HfO_2 được phủ bằng phương pháp ALD tại nhiệt độ 300 ^oC với tiền chất hafnium tertbutoxide và H_2O được sử dụng làm dung môi. Độ dày của HfO_2 được xác định bằng phép đo ellipsometry lớp điện môi lắng đọng trên Si. Tốc độ lắng đọng là 1,1 Å/chu kỳ. Sau khi lắng đọng ô-xít, mẫu được ủ trong môi trường nitrogen tại nhiệt độ 400 ^oC trong vòng 30 phút. Cấu trúc MOS được hoàn thành với các cổng kim loại Au dày 100 nm, với diện tích khoảng (1–4)×10^{-4} cm^2 bằng phương pháp phún xạ qua một mặt nạ bóng với màng bán dẫn GaN được liên kết với đế bằng In. Ba mẫu được kí hiệu là HG1, HG2, HG3 được chế tạo với cùng chiều dày lớp ô-xít HfO_2 bằng 5 nm trên các đế RUN425, RUN427 và RUN429 với mật độ sai hỏng lệch mạng trong đế tương ứng là 18,3×10^9; 2,3×10^9; 1,3×10^9 cm^{-2}. Các mẫu HG3-HG6 được chế tạo cùng trên đế RUN429 với chiều dày lớp ô-xít thay đổi từ 5 đến 20 nm.

Để tính toán các số liệu thực tế về bẫy bề mặt tại phân biên HfO_2/GaN, chúng tôi sử dụng phương pháp điện dung – điện áp (C-V) [4,9]. Trong đó, phép đo C-V được thực hiện trong khoảng tần số từ 0,1 đến 100 kHz bằng máy phân tích trở kháng (Agilent 4192, Agilent, Santa Clara) tại nhiệt độ phòng 300 K, và nhiệt độ đá khô (CO_2) 200 K. Trước khi ghi lại đường cong C-V từ vùng nghèo đến vùng giàu, tụ MOS được quét từ vùng nghèo đến vùng giàu nhằm đảm bảo rằng các trạng thái bề mặt đều xuất hiện tại vùng giàu.

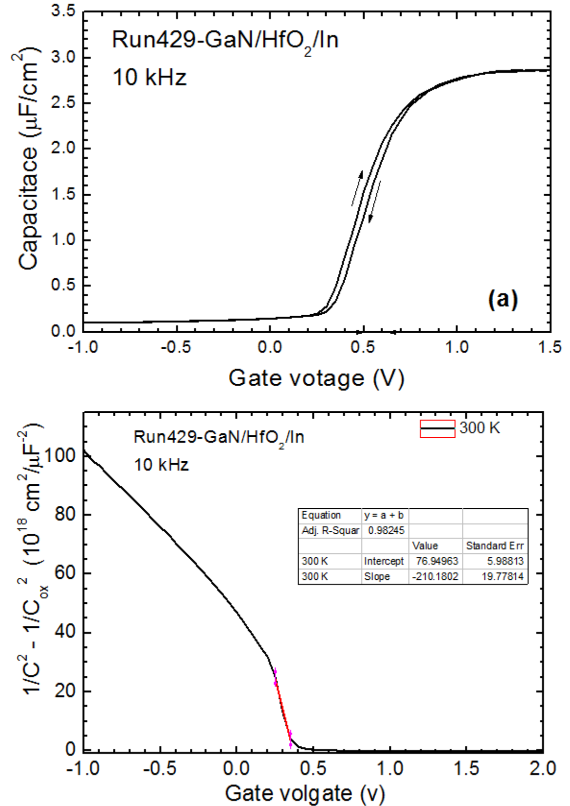


Hình 1: Sơ đồ cấu trúc tụ MOS HfO_2/GaN chế tạo trên đế (111) Si.

KẾT QUẢ

3.1. Ảnh hưởng chất lượng đế lên đặc trưng C-V của tụ MOS HfO_2/GaN

Trong phần này, đặc trưng C-V của các mẫu MOS có cùng chiều dày lớp ô-xít 5 nm trên ba phiến đế có mật độ sai hỏng khác nhau được khảo sát. Ba mẫu được kí hiệu là HG1, HG2, HG3 được chế tạo trên các đế với mật độ sai hỏng lệch mạng trong đế tương ứng là 18,3×10^9; 2,3×10^9; 1,3×10^9 cm^{-2}.



Hình 2: (a) Đường đặc trưng C-V của mẫu HG3 GaN/5-nm HfO_2/In. Mũi tên chỉ hướng quét khi đo. (b) đồ thị ($1/C^2 – 1/C_{ox}^2$) phụ thuộc thế cực cửa V_G, sử dụng để tính thế dải phẳng (V_{FB}) và nồng độ pha tạp đế bán dẫn.

Hình 2(a) biểu diễn đường C-V của tụ mẫu HG3 khi đo ở tần số 10 kHz, trong vùng điện áp -1 tới 1,5 V. Trong hình này, độ trễ điện dung – điện áp nhỏ ($\Delta V_{FB} \leq$0,1 V) cho thấy mức độ thấp của điện tích bẫy ô-xít trong lớp ô-xít. Đồ thị giữa ($1/C^2 – 1/C_{ox}^2$) với cực cửa V_G thể hiện trong hình 2(b) cho ra một đường tuyến tính trong toàn bộ vùng nghèo. Thế dải phẳng (V_{FB}) được xác định từ giao điểm của đoạn tuyến tính với trục hoành có giá trị là 0,36 V. Từ độ dốc của vùng tuyến tính, nồng độ pha tạp N_D được ước tính vào khoảng 7,0×10^{16} cm^{-3}, sử dụng phương trình dưới đây [4,5]:

$$N_D = -2\left[q\varepsilon_o \kappa_{GaN} \frac{d}{dV_G}\left(\frac{A^2}{C^2}\right)\right]^{-1}$$

trong đó, A là diện tích tiếp xúc cực cổng, hằng số điện môi của GaN κ_{GaN} =9,7.Ngoài ra, chúng

tôi cũng xác định độ trễ điện thế trên các đường quét C-V ở 300 K để tính được điện tích bẫy trong lớp ô-xít Q_{ot}, và nồng độ bẫy ô-xít N_{ot}. Kết quả được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Một vài thông số của bán dẫn và tính chất tại phân biên cấu trúc MOS HfO_2/GaN rút ra từ đo đặc trưng C-V tại nhiệt phòng, tần số 10 kHz.

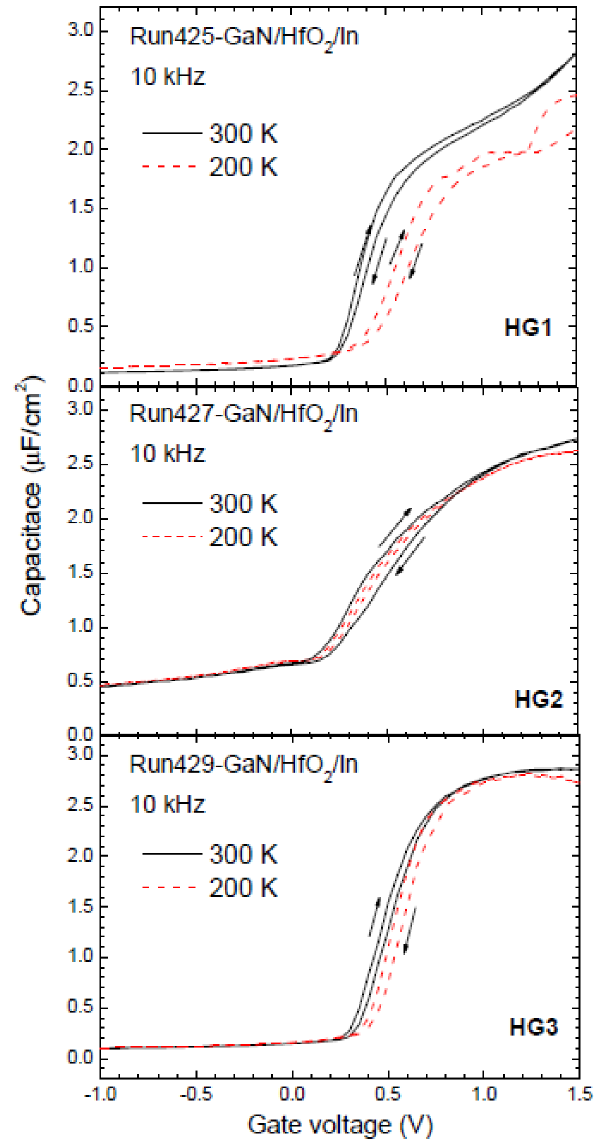
Mẫu	HG1	HG2	HG3
Tên đế	Run425	Run427	Run429
Nồng độ lệch mạng biên (cm^{-2}) *	18,3×10^9	2,3×10^9	1,3×10^9
N_D (cm^{-3})	9,2×10^{16}	8,2×10^{16}	7,0×10^{16}
V_{FB} (V)	0,32	0,30	0,36
Độ trễ quét CV tại 300 K (V)	0,08 V	0,10 V	0,04 V
Nồng độ bẫy ô-xít (×10^{12} cm^{-2})	1,4±0,1	1,8±0,1	0,7±0,1
Độ dịch Gray-Brown khi giảm nhiệt độ từ 300 K xuống 200 K	0,22 V	-	0,12 V
Nồng độ bẫy bề mặt (x10^{11})	22,9	-	5,2
* Đo bằng XRD. Không nêu chi tiết trong bài báo này			

Kỹ thuật dịch chuyển Gray-Brown dựa trên hiện tượng dịch chuyển thế dải phẳng khi thay đổi nhiệt độ làm việc của linh kiện. Ở đây, chúng tôi đo đặc trưng CV của MOS ở nhiệt độ phòng T=300 K, và nhiệt độ T=200 K (trong đá khô CO_2). Nếu không có bẫy bề mặt (hoặc nồng độ bẫy bề mặt không đáng kể), sự dịch chuyển V_{FB} khi hạ nhiệt độ sẽ ứng với sự dịch mức Fermi của bán dẫn. Nếu có bẫy bề mặt tại phân biên HfO_2/GaN, thì kéo theo sự dịch chuyển mở rộng hơn của V_{FB}.

Hình 3 so sánh đường cong C-V đo được của cả ba mẫu HG1, HG2 và HG3 tại nhiệt độ 300 K và 200 K. Chúng ta có thể nhận thấy rằng độ trễ C-V lớn tại mẫu HG1 thể hiện rằng mật độ của điện tích của các bẫy ô-xít là lớn. Điều này cũng khá phù hợp vì mẫu phiến RUN425- GaN có mật độ sai hỏng cao hơn phiến RUN429-GaN. Ở hai mẫu HG1 và HG3, chúng tôi quan sát được độ dịch của đường cong C-V hướng về bên phải khi mẫu được làm lạnh, điều này chỉ ra các điện tích bẫy âm tại bề mặt GaN/HfO_2. Tuy nhiên, đường CV của mẫu HG3 chỉ dịch chuyển nhỏ trong khi của mẫu HG1 lại dịch chuyển mạnh hơn về phía dương, của HG2 thì hầu như không dịch chuyển.

Tính toán cụ thể điện áp dải phẳng của các mẫu ở từng nhiệt độ, chúng tôi tính được độ dịch Gray-Brown lần lượt là 0,22; 0,0 và 0,05 V cho mẫu HG1, HG2 và HG3 tương ứng. Độ dịch này liên quan đến nồng độ bẫy bề mặt tại phân biên GaN/HfO_2 với mức năng lượng nằm giữa mức Fermi tại nhiệt độ 300 K và 200 K. Từ độ chênh lệch điện áp dải phẳng ΔV_{FB} ta tính được điện tích bề mặt Q_{it} nằm trong khoảng mức Fermi ở 300 K và 200 K theo công thức sau [4]:

$$\left[\Delta V_{FB}\;(200K-300K)-\frac{\Delta E_f\,(200K-300K)}{q}\right].C_{OX}=Q_{it}$$



Hình 3. Đồ thị C-V của tụ MOS GaN/HfO_2/In tại tần số 10 kHz đo được tại nhiệt độ 300K và 200K của ba mẫu HG1, HG2 và HG3 cho thấy dịch chuyển nhiệt độ Gray-Brown. Chiều mũi tên chỉ hướng quét.

Trong đó, chúng tôi ước tính $\Delta E_f(200\,K - 300\,K) \sim 0{,}05\,eV$ khi nồng độ pha tạp đế $N_D \sim (10^{16}\text{-}10^{17})\ cm^{-3}$. Kết quả tính toán điện tích bẫy bề mặt được thể hiện trong bảng 1. Giá trị nồng độ này cùng cỡ với nồng độ bẫy bề mặt xuất hiện trên phân biên chuyển tiếp SiO_2/Si điển hình với lớp SiO_2 ô-xy hóa nhiệt [10]. Điều này cho thấy chất lượng mẫu nghiên cứu của chúng tôi khá tốt. Trên thực tế, để nâng cao chất lượng bề mặt phân biên và đặc tính linh kiện, mẫu có thể được xử lý thụ động hóa bằng cách ủ trong môi trường khí Hydro để giảm thiểu nồng độ bẫy bề mặt.

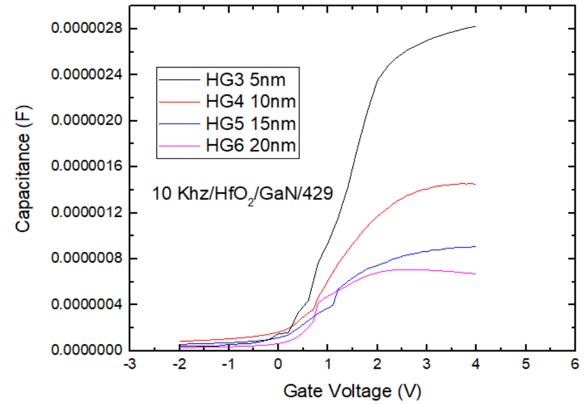
Ngoài ra, so sánh các đường cong đo đạc tại 300 K và 200 K như trong hình 3 thì lại cho thấy độ trễ của đường CV hầu như không phụ thuộc vào nhiệt độ, điều này cũng chứng tỏ rằng độ trễ đó liên quan tới điện tích cố định trong lớp ô-xít.

3.2. Ảnh hưởng chiều dày lớp ô-xít lên đặc trưng C-V của tụ MOS HfO_2/GaN

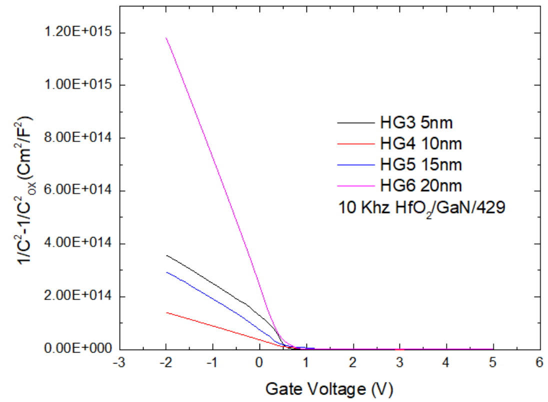
Ảnh hưởng của chiều dày lớp ô-xít tới đặc trưng C-V được khảo sát với các mẫu HG3, HG4, HG5, HG6 ứng với chiều dày lớp ô-xít lần lượt là 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm của mẫu RUN429. Đặc trưng CV được đo tại tần số 10 kHz với dải điện áp từ -2 V tới 5 V được thể hiện trên hình 4. Khi điện dung của tụ MOS đạt tới trạng thái cực đại ta có thể coi giá trị này gần đúng bằng C_{ox}. Kết quả cho thấy khi tăng chiều dày ô-xít thì giá trị điện dung cực đại của tụ MOS giảm, kết quả này phản ánh đúng với kết quả được tính toán theo lí thuyết. Trên hình 4, ta có thể nhận thấy đường C-V có xu hướng dịch nhẹ về phía trái khi tăng chiều dày lớp ô-xit. Điều này được khẳng định khi ước tính điện áp thế dải phẳng của từng mẫu. Hình 5 mô tả sự phụ thuộc của $(1/C_{HF}^2 - 1/C_{ox}^2)$ vào điện áp cực cửa V_g tương ứng với số liệu thể hiện trên hình 4. Giá trị điện áp dải phẳng, xác định thông qua giao điểm của đoạn tuyến tính của đường $(1/C_{HF}^2 - 1/C_{ox}^2)$ với trục hoành, được thống kê trong bảng 2.

Bảng 2: Giá trị V_{FB} và N_D thay đổi theo chiều dày lớp ô-xít.

Tên mẫu	t_{ox} (nm)	V_{FB} (V)
HG3	5	0,81
HG4	10	0,70
HG5	15	0,63
HG6	20	0,50



Hình 4: Đặc trưng C-V nhiệt độ phòng và tần số 10 kHz của tụ MOS HfO_2/GaN với chiều dày lớp ô-xít khác nhau từ 5–20 nm.



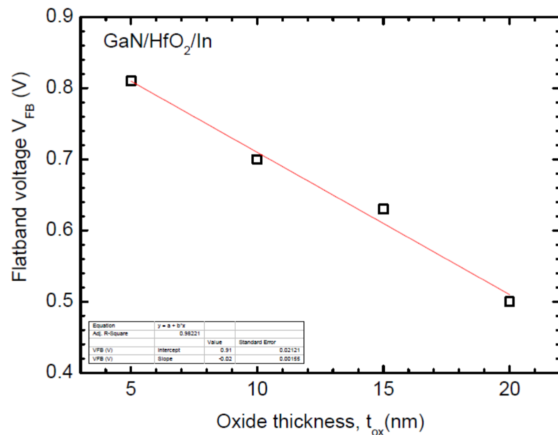
Hình 5: Đồ thị đường $(1/C_{HF}^2 - 1/C_{ox}^2)$ - V_g ở tần số 10 kHz của tụ MOS HfO_2/GaN với chiều dày lớp ô-xít khác nhau từ 5–20 nm.

Quan sát sự thay đổi của V_{FB} khi chiều dày lớp ô-xít t_{ox} thay đổi, ta nhận thấy khi chiều dày lớp ô-xít tăng thì V_{FB} giảm. Điều này có thể lý giải dựa trên sự tồn tại của tổng điện tích bề mặt tại vùng phân biên HfO_2/GaN Q_o, bao gồm điện tích cố định trong lớp ô-xit Q_{fixed} và điện tích bẫy bề mặt Q_{it}[6-8]. Thế dải phẳng V_{FB} phụ thuộc vào chiều dày lớp ô-xít và điện tích bề mặt theo công thức sau [8,9]:

$$V_{FB} = -\frac{Q_O}{\varepsilon_O \varepsilon_{ox}} d_{ox} + \Delta\phi_{MS}$$

Như vậy, sự phụ thuộc V_{FB} theo chiều dày là hàm số tuyến tính. Do đó, từ độ dốc của đường thực nghiệm tuyến tính, ta có thể tìm được tổng điện tích bề mặt. Đường màu đỏ trên Hình 6 là

đường fitting hàm V_{FB} theo chiều dày lớp ô-xít. Giá trị tổng điện tích bề mặt $Q_o = 7{,}0.10^{-8}$ C.cm^{-2} và mật độ điện tích bề mặt ương ứng bằng $N_o = 4{,}35.10^{11}$ cm^{-2}.



Hình 6: Thế dải phẳng V_{FB} ước tính từ đặc trưng 10 kHz phụ thuộc vào chiều dày lớp ô-xít. Đường nét liền là hàm fit tuyến tính, sử dụng để tính điện tích cố định trong lớp ô-xit.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã khảo sát sự ảnh hưởng của chất lượng đế với độ lệch mạng khác nhau, chiều dày lớp ô-xít và nhiệt độ lên đặc trưng điện dung – điện áp của mẫu. Kết quả cho thấy mẫu trên đế RUN429 (HG3) có đặc trưng C-V tốt hơn hai mẫu trên đế RUN425 và RUN427 (HG1 và HG2). Nồng độ bẫy bề mặt được ước tính cỡ 10^{11}–10^{12} cm^{-2} dựa trên sự dịch chuyển thế dải phẳng Gray-Brown khi giảm nhiệt độ đo từ 300 K xuống 200 K. Từ nghiên cứu ảnh hưởng của chiều dày lớp ô-xít lên thế dải phẳng, V_{FB}, chúng tôi tính toán được nồng độ điện tích bề mặt tổng cộng là $N_o = 4{,}35.10^{11}$ cm^{-2}.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của đề tài cấp Bộ, mã số B2018-BKA-57.

Tài liệu tham khảo

[1]. Sanna Taking, AlN/GaN MOS-HEMTs technology, PhD thesis, University of Glasgow, 2012.

[2]. R.Engel-Hebert, Y. Hwang and S. Stemmer, J.Appl. Phys.108 124101 (1997).

[3]. K. Iwamoto, Y. Kamimuta, A.Ogawa, Y. Watanabe, S. Migita, W. Mizubayashi, Y. Morita, M. Takahashi, H. Ota, T. Nabatame et al., Appl.Phys.Lett.92 132907 (2008)

[4]. Nguyen Hoang Thoan, Charge traps at interfaces of high-mobility semiconductor channels with oxide insulators, PhD. Dissertation, KU Leuven (2013).

[5] R. Engel-Herbert, Y. Hwang, and S. Stemmer, J. Appl. Phys., vol. 108, no. 12, p. 124101 (2010).

[6] T. F. Schulze, C. Leendertz, N. Mingirulli, L. Korte, B. Rech, Energy Procedia 8 282 (2011).

[7] C. Leendertz, N. Mingirulli, T. F. Schulze, J. P. Kleider, B. Rech, L. Korte, , Appl. Phys. Lett. 98 202108 (2011).

[8] N. H. Thoan, M. Jivanescu, B. J. O'Sullivan, L. Pantisano, I. Gordon, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans, Appl. Phys. Lett. 100, 142101 (2012).

[9] E. H. Nicollian, J. R. Brews, MOS Physics and Technology, Wiley & Son, Classics Library Ed., New York (2003).

[10] N. H. Thoan, K. Keunen, V. V. Afanas'ev, and A. Stesmans, J. Appl. Phys. **109**, 013710, (2011).

SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF Er DOPED ZrO_2

Hoang Nhu Van [1,2,*], Vuong-Hung Pham [3], Duy Hung Nguyen[3], Ngoc Hung Vu[2,4]

[1] Phenikaa Institute for Advanced Study and Faculty of Materials Science and Engineering, Phenikaa University, Yen Nghia, Ha-Dong District, Hanoi 10000, Vietnam
[2] Phenikaa Research and Technology Institute, A&A Green Phoenix Group, 167 Hoang Ngan, Ha Noi 10000, Vietnam.
[3] Advanced Institute for Science and Technology (AIST), Hanoi University of Science and Technology (HUST), No. 01, Dai Co Viet Road, Ha Noi, Vietnam.
[4] Faculty of Biotechnology, Chemistry and Environmental Engineering, Phenikaa University, Hanoi 10000, Vietnam

E-mail*: van.hoangnhu@phenikaa-uni.edu.vn

Abstract:

Green and red up-conversion emission of Er^{3+} doped ZrO_2 (ZrO_2:Er) have been prepared by solid-state reaction method. The structure, morphology and optical properties of ZrO_2:Er were characterized by X-ray diffraction, field emission scan electron microscopy and photoluminescence spectroscopy, respectively. Under the excitation of a 976 nm laser diode, the up-conversion luminescence spectra of the samples show red emission band at ~ 680 nm and green emission band at ~ 565 nm, corresponding to the transitions of $^4F_{9/2}$ - $^4I_{15/2}$ and $^4S_{3/2}$ -$^4I_{15/2}$ of Er^{3+} ions, respectively. The dependence of emission intensity on dopant concentrations, annealing temperature is investigated. These results indicate the ZrO_2:Er phosphor has potential applications in biological imaging, and medicine

Keywords: luminescence; up-conversion; ZrO_2; nanoparticles.

INTRODUCTION

Up-conversion (UC) luminescent materials has attracted substantial attention due to its physicochemical, optical as well as biomedical properties. It has been applied in many areas, such as for solid-state laser, biological imaging and solid-state displays [1–4]. The Er^{3+} ions, as one of the most widely used activators in up-conversion luminescent materials, have been extensively investigated for application in optical tele-communication, biological imaging, optical temperature sensing and solid-state lasers [3, 5, 6]. The Er^{3+} ions have multiple emission bands from green/red to near-infrared due to 4f-4f transitions which are barely influenced by strengths of crystal field. Recently, much research have been focused on the enhancement of UC emission intensity of Er^{3+} by using supplemental photosensitive ions [3], or different fabrication methods [6, 7]. Luminescent intensity of the materials is strongly affected by the concentration dopant, the host material, and the degree of crystallinity. Therefore, the choice of host materials plays an important role in achieving on luminescence efficiency and potential application of materials.

Zirconia (ZrO_2) has been attracted much attention due to its excellent biocompatibility, high chemical stability, strong hardness and high refractive index [3, 6, 8, 9]. Additionally, it has a low phonon energy which is actually suitable for offering the possibility of the efficient incorporation of Er^{3+} ions into the active ZrO_2 matrix. ZrO_2 has three major crystalline structures: monoclinic (m), tetragonal (t) and cubic (c), depending on synthesis conditions [10, 11]. m-ZrO_2 phase is stable at room temperature while t-ZrO_2 and c-ZrO_2 phase are stable at high-temperature. There are many techniques to synthesize ZrO_2:Er^{3+} materials including sol-gel [3], solid-state reaction [6], hydrothermal [3] and co-precipitation method [12]. In this work, we investigated the UC luminescence of Er^{3+} doped ZrO_2 synthesized by solid-state reaction method. The dependents of red/green (R/G) ratio emission intensity on the Er^{3+} concentration and red emission intensity on the annealed temperature are discussed in detail.

EXPERIMENTAL

Er^{3+} doped ZrO_2 phosphors were synthesized by high temperature solid-state reaction method. Stoichiometric amounts of $ErCl_3.6H_2O$ (99.99%, Merck), ZrO_2 oxide (99.9%, Aldrich) was

weighted and milled thoroughly in an agate mortar for 2h. For studying effect of Er^{3+}, the sample with different $ErCl_3.6H_2O$ concentration (0.01, 0.03, 0.06, 0.09, 0.15 % mol) was prepared according to the above procedure, hereafter designated ZrO_2:0.01Er, ZrO_2:0.03Er, ZrO_2:0.06Er, ZrO_2:0.09Er, ZrO_2:0.15Er. Then, the mixture was treatment at different temperature from 1000 to 13000 °C for 2h in air, with heat lifting speed was 5 °C / minute. The crystal structure of the Er^{3+} doped ZrO_2 was characterized by x-ray diffraction (XRD) analysis (D8 Advance, Bruker, Germany). The microstructure and chemical composition of the all samples were measured by field –emission scanning electron microscopy (JEOL, JSM-6700F, JEOL Techniques, Tokyo, Japan). The photoluminescence emission spectra were recorded by using NANO LOG spectrofluorometer (Horiba, USA) equipped with 976 nm laser diode as the excitation source. All measurements above were carried out at room temperature.

RERUSTL AND DISCUSSION

The XRD patterns of Er^{3+}- doped ZrO_2 annealed at different temperatures are showed in figure 1. All the specimens showed diffraction peaks matching with the standard patterns of monoclinic –ZrO_2 phase (m – ZrO_2, standard card PDF #36-0420). Especially, the intensities of the diffraction peaks of m-ZrO_2 phase significantly increased with the increased annealing temperature.

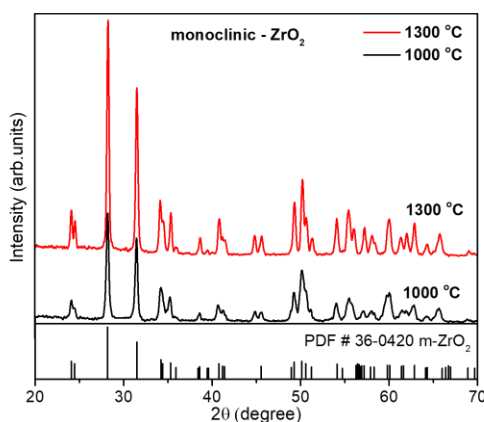


Figure 1. XRD patterns of ZrO_2:0.09 Er annealed at different temperatures in air for 2h

It can be clearly seen in XRD pattern, except that the m- ZrO_2 phase, other impurity phases do not observe for all Er doped ZrO_2 specimens, indicating the successful synthesis of Er doped ZrO_2. This suggests that heat treatment processes significantly affect the phase characteristics of Er doped ZrO_2. The UC luminescence of Er doped ZrO_2 can be improved by the enhanced crystallinity after high-temperature heat treatment.

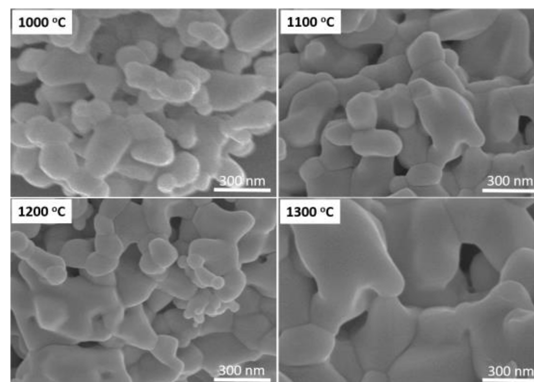


Figure 2. SEM image of ZrO_2:0.09Er powder annealing at different temperatures

The microstructural variations in ZrO_2:0.09Er powder at annealing different temperatures were examined by SEM as shown in Figure 2. All samples showed relatively rounded morphology with particle size in the range of 100 – 300 nm and its grain size become bigger with increasing thermal annealing temperature. When heat treatment at 1300 °C, the particles tend to cluster and boundary particles was not clearly observed. This result suggests that the particle size of the ZrO_2:0.09Er phosphor can be controlled by simply applying thermal annealing.

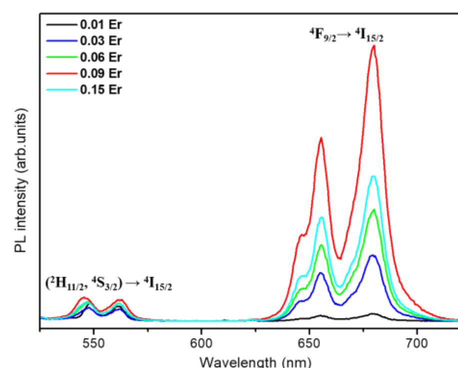


Figure 3. UC luminescence of ZrO_2:xEr (x = 0.01-0.15% mole) annealed at 1300 °C for 2h in air.

The up-conversion luminescence of ZrO_2:xEr (x = 0.01-0.15 % mole) annealed at 1300 °C and 2h in air were shown in figure 3. Under 976 nm excitation laser diode, all of the samples showed a strong red band at 660/680 nm and weak green band at 540/560 nm corresponding to transitions

$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$) $\rightarrow ^4I_{15/2}$ of Er^{3+} in the host ZrO_2, respectively. Especially, the red emission intensity increased with increasing of Er concentration, reached maximum value at 0.09 mol and beyond it was decreased due to concentration quenching [13]. In reality, the R/G intensity ratios have been used to evaluate the color purity because it affects potential applications of materials. In particular, the R (red) /G (green) (680 / 540nm) intensity ratios were strong dependent on the Er^{3+} dopant concentration, the lowest R / G ratio is 0.5 and the highest R/G ratio is 11.5 in the sample with 0.01 mol and 0.15 mol Er dopant respectively. These results can be explained as follows: at low concentrations of Er^{3+} (0.01 mol), interaction between Er^{3+} ions are weak, then non-radiative recovery processes of level $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ more difficult than that of transition $^4F_{7/2} \rightarrow ^4S_{3/2}$ resulting in increased green emission intensity. At high concentration of Er^{3+} (0.15 mol), interaction Er^{3+}-Er^{3+} ions are strong, lead to a cross-recovery process between levels $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ and $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$. As a result, the fluorescence life of $^2H_{11/2}$ / $^4S_{3/2}$ could be shortened, which is favorable for the recovery process of transition $^4F_{7/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$, consequently dominant red emission. The R/G intensity ratios and emission intensity of $ZrO_2:Er^{3+}$ phosphor was substantially improved by controlling the Er^{3+} concentration.

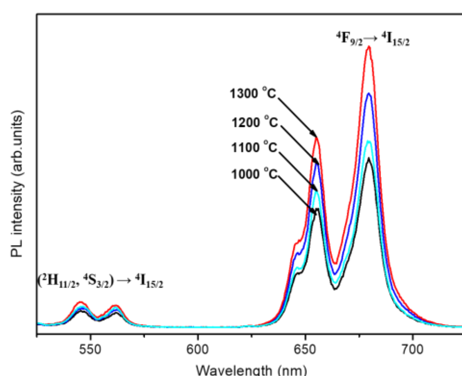


Figure 4. UC luminescence of ZrO_2:0.09 Er annealed at different temperatures for 2h in air.

Figure 4 shows up-conversion luminescence of ZrO_2:0.09Er powder annealed at different temperatures (1000, 1100, 1200, and 1300 °C). It can be clearly seen that the red emission intensity of samples increased regularly with enhancement annealing temperature. When the sample annealed at 1300 °C, the red emission intensity reached its maximum value which can be attributed to the crystallinity of phosphors improves as the treatment temperature increases (see fig.1) lead to enhanced UC emission of Er^{3+}. The R/G intensity ratios increased regularly with increasing annealed temperature, the lowest R / G ratio is 8.5 and the highest R/G ratio is 11.5 in the sample annealed temperature at 1000 and 1300 °C respectively. These results indicate that the annealed temperature has negligible effect on the R/G ratio which may be due to the stability of m-ZrO_2 phase.

CONCLUSION

The Er^{3+} doped ZrO_2 phosphors have been prepared successfully by solid-state reaction method. The influence of annealing temperature on structure and luminescence properties of $ZrO_2:Er^{3+}$ was investigated. Result from XRD patterns, SEM images indicate that the phosphor annealed around 1200 °C has been good crystallinity. The PL measurements showed that the phosphor exhibits strong red band emission at 660/680 nm beside green band at 540/560 nm, which were strong dependent on annealing temperature. This enhancement of PL was mainly corresponding to the good crystallinity when treatment the phosphor at high temperature. The results indicated that the phosphors have been potential application in biological imaging and medicine.

Acknowledgement

This research is funded by the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 103.03-2019.27.

References

[1] Y. Cong, D. Liu, N. Yu, Y. Xiao, Q. Yang, and Y. Fu, Materials Chemistry and Physics, 144, 440–443 (2014).

[2] B. S. Cao, J. Wu, X. Wang, Y. He, Q. Feng, B.Dong, L. Rino, AIP Advances, 5, 087136 (2015).

[3] G. Jasso, E. Montes, J. Guzman Olguin, D. Sanches Guzman, I. López Esquivel, J. Guzmán Mendoza, Ceramics International, 44,154–157 (2018).

[4] S. Kumar and A. Ojha, Alloys and compounds, 644, 654-662 (2015).

[5] Q. Luii, F. Guo, L. Sun, A. Li, and L. Zhao, Journal of physical chemistry C, 112, 2836–2844

(2008).

[6] J. L. Clabel, V. A. G. Rivera, I. C. Nogueira, E. R. Leite, M. Siu Li, and E. Marega, Optical Materials, 62, 553–560 (2016).

[7] E. De Rosa, D. So, T. Lo, A. Montoya, and L. A. Di, Optical Materials, 29, 31–37 (2006).

[8] Y. Vidya, K. Anatharaju, H. Nagabhushana, S. Sharma, H. Nagaswarupa, S. Prashantha, C. Shivakumara, Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 135, 241-251 (2015)

[9] D. Prakashbabu, Applied Physics A, 25, 125 (2019).

[10] G. Y. Chen, Y. G. Zhang, G. Somesfalean, Z. G. Zhang, Applied Physics Letters, 89, 163105 (2006).

[11] D. Vollath, F. D. Fischer, M. Hagelstein, D. V Szabo, F. Karlsruhe, and F. Karslruhe, Journal of Nanoparticle Research, 8, 1003–1016 (2006).

[12] H. Liu, L. Wang, S. Chen, and B. Zou, Alloys and Compounds, 448, 336–339 (2008).

[13] L. Lovisa, J. Andres, L. Gracia, M. Li, C. Paskocimas, M. Bomio, V. Araujo, E. Longo, F. Motta, Alloys and Compounds, 695, 3094–3103 (2017).

GLYCOL GIẢI PET PHẾ THẢI TRONG ĐIỀU KIỆN VI SÓNG VÀ TỔNG HỢP VẬT LIỆU PU CHỐNG CHÁY SỬ DỤNG PHỤ GIA CHỐNG CHÁY THÂN THIỆN MÔI TRƯỜNG PHI-HALOGEN

Phạm Thị Chi[1*], Nguyễn Minh Tiến[1], Trần Thị Kim Cương[1], Nguyễn Anh Quân[1], Nguyễn Ngọc Thủy[1], Phạm Huy Lâm[1], Nguyễn Hà Tuyết Minh[1], Hoàng Thị Đông Quỳ[1], Hoàng Ngọc Cường[2]

[1]Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP. HCM;
[2]Khoa Hóa học, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên, 227 Nguyễn Văn Cừ, Quận 5, TP. HCM.

*Email: ptchi@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Chai PET sau khi xử lý sơ bộ được tái chế bằng phương pháp hóa học, dùng tác nhân glycol giải là diethylene glycol và xúc tác $ZnSO_4.7H_2O$ trong điều kiện vi sóng. Cấu trúc và thành phần của oligodiol được xác định bằng FTIR, NMR, LC-MS, và 1H-NMR đã xác nhận được cấu trúc oligo-ester-ether-diol, Mn = 475 g/mol, Mw = 581 g/mol, PDI = 1.22. Sản phẩm oligodiol thu được dùng để tổng hợp polyurethane xốp cứng (PU).

Sản phẩm PU có và không có phụ gia chống cháy được kiểm tra khả năng chống cháy, độ bền nén, và phân tích nhiệt TGA. Kết quả cho thấy chất chống cháy thêm vào đã phát huy hiệu quả chống cháy, giá trị LOI tăng từ 17% lên 21%, ngoài ra còn làm tăng tính chất cơ lý của vật liệu. Ở cùng hàm lượng phụ gia chống cháy, PU tổng hợp từ oligodiol có giá trị LOI là 21% và đạt chuẩn UL94 V-0. Kết quả nghiên cứu cho thấy một giải pháp bền vững để sản xuất các vật liệu polymer/polymer composite là thay thế một trong các thành phần hóa dầu với nguyên liệu được tổng hợp từ quá trình glycol giải PET phế thải. Hơn thế nữa, việc tận dụng nguồn nguyên liệu PET phế thải để tổng hợp PU là cách nhằm bảo vệ môi trường và giảm thải đáng kể lượng PET đã qua sử dụng.

Từ khóa*:* Diethylene glycol, phụ gia chống cháy, oligo-ester-ether-diol, polyurethane xốp cứng, chai PET phế thải.

GIỚI THIỆU

PET - poly (ethylene terephthalate) đang được sử dụng ngày càng rộng rãi. Là một loại polymer kỹ thuật có khả năng chống thấm khí và oxy, bền với môi trường, kháng hóa chất, chính vì vậy chai PET được sử dụng làm nhiều sản phẩm khác nhau như: màng phim, vải sợi, chai đựng hóa chất, chai nước uống. Chính vì được ứng dụng rộng rãi mà một lượng lớn PET sau sử dụng đã bị thải ra ngoài môi trường gây ô nhiễm. Đã có nhiều phương pháp tái chế như sơ cấp, thứ cấp, phục hồi năng lượng, các phương pháp này có đặc điểm chúng là đều làm giảm giá trị của sản phẩm xuống nhiều lần, chỉ riêng với phương pháp tái chế bậc 3 (tái chế hóa học) thì có thể thu được monomer từ đó tổng hợp polymer có giá trị cao hơn [1].

Phương pháp tái chế bậc 3 (phương pháp tái chế hóa học) được cho là phương pháp tái chế tiềm năng, người ta thường dùng các diol như ethylene glycol, diethylene glycol (DEG), triethylene glycol, propylene glycol, dipropylene glycol, 1,4-butanediol và poly(ethylene glycol) là tác nhân glycol giải PET [2-5]. Nghiên cứu này sử dụng DEG làm tác chất glycol giải PET phế thải. Sản phẩm glycol giải được dùng để tổng hợp polyurethane xốp cứng (PU), là một trong những loại polymer được sử dụng phổ biến hiện nay, ứng dụng trong các loại vật liệu cách âm và cách nhiệt. Tuy nhiên PU thuộc loại vật liệu polymer có đặc điểm là rất dễ cháy và tốc độ lan truyền ngọn lửa lớn. Nhằm cải thiện cũng như nâng cao khả năng chống cháy của vật liệu, phụ gia chống cháy phi-halogen thân thiện với môi trường, triphenyl phosphate (TPP), một loại phụ gia chống cháy hầu như không độc hại cũng như có hiệu quả chống cháy tốt được sử dụng [6].

THỰC NGHIỆM

Hóa chất và dụng cụ

Vỏ chai nước Aquafina (PET) phế thải, diethylene glycol (DEG) xuất xứ của Fisher - Anh, kẽm sulfate heptahydrate ($ZnSO_4.7H_2O$) từ Reachim - Nga, methylene diphenyl diisocyanate (MDI) Dow từ Guangzhou - Trung Quốc (Voracor CE101, 31.0% NCO, độ nhớt 210 mPas (25 °C), và tỷ trọng 1.23 g/cm^3 (25 °C)), dibutyltin dilaurate (DBTDL) - Merck và triethyl amin (TEA) của Sigma được sử dụng là chất xúc tác. Phụ gia chống cháy triphenyl phosphate

(TPP) của Merck.

Các dụng cụ thí nghiệm gồm có: Lò vi sóng, erlen 250ml, erlen 100ml, phễu lọc, cốc thủy tinh 250ml, ống nhỏ giọt, cá từ, bếp khuấy từ, máy khuấy cơ, cánh khuấy teflon, khuôn nhựa, cốc nhựa, khuôn giấy kích thước 8x13x14 cm, đũa khuấy, và tủ nung.

Tái chế hóa học PET bằng diethylene glycol

Vỏ chai PET sau khi loại bỏ phần đáy, cổ, nhãn, và phần có in mực được rửa sạch cắt thành các mảnh có kích thước 5x5 mm. Sau đó sấy khô mảnh PET ở tủ sấy 90 ^oC trong 24 giờ.

Cho mảnh PET và DEG theo tỷ lệ mol là 1: 2.5, chất xúc tác $ZnSO_4.7H_2O$ (0.89 % wt PET) vào bình erlen 250ml. Phản ứng được thực hiện trong lò vi sóng ở công suất 240W trong vòng 80 phút. Dùng ống nhỏ giọt thu được oligodiol, phần xúc tác không tan còn lại được lọc rửa bằng dung môi THF và sấy khô để tái sử dụng.

Tổng hợp PU và PU có chứa phụ gia chống cháy

Bảng 1: Thành phần và hàm lượng các chất sử dụng cho tổng hợp PU

Thành phần	Hàm lượng
Oligodiol	100g
MDI	130 php
Silicone	2 php
Xúc tác DBDL	1-5 giọt
Xúc tác TEA	1-5 giọt
Nước cất	1 php
TPP	5-25 php

(php là % tính theo Oligodiol)

Cho oligodiol, silicone, nước cất, xúc tác, và TPP vào cốc khuấy, phân tán đều hỗn hợp bằng máy khuấy cơ dùng cánh khuấy teflon trong 5 phút ở tốc độ khuấy 1000 vòng/phút. Cho tiếp MDI vào hỗn hợp và khuấy nhanh trong 15 giây. Đổ toàn bộ hỗn hợp vào khuôn cho nở tự do, PU thu được để vào tủ sấy 60^oC trong 24 giờ để đảm bảo quá trình polymer hóa diễn ra hoàn toàn.

Để xác định hàm lượng phụ gia tối ưu, chúng tôi đã tiến hành tổng hợp PU có chứa các hàm lượng phụ gia khác nhau. Các hàm lượng TPP sử dụng gồm có 5, 15, 20, và 25 php.

Các phương pháp phân tích

Phương pháp phân tích phổ hồng ngoại FTIR-ATR (500-4000 cm^{-1}) được thực hiện trên thiết bị đo phổ hồng ngoại Jasco FT/IR-6600 - Nhật Bản dùng định danh nhóm chức, phân tích định tính sản phẩm.

Phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao - ghép khối phổ (HPLC-MS) sử dụng cột Agilent Poroshell 120 EC-C18 (4.6 x 150 mm), kích thước hạt 2.7 μm. Quá trình phân tích được thực hiện trên cột sắc ký pha đảo C-18, pha động là hỗn hợp dung môi acetonitrile/pha nước có 0.1 % acid formic, tốc độ dòng 0.2 ml/phút, thể tích tiêm 2 μL, thời gian lưu 50 phút. Thành phần chất tách ra được phân tích kết hợp với đầu dò khối phổ MS để định danh sản phẩm thông qua việc xác định khối lượng phân tử. Máy HPLC - Agilent LC 1290 (USA) sử dụng bộ tiêm mẫu tự động, phổ đồ HPLC-MS được nhận bằng kỹ thuật ion hóa dương bằng cách phun điện tử (ESI) trên thiết bị QTOF 6530 (Agilent - USA) dùng để xác định khối lượng mol của oligodiol.

Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) nhằm xác định độ bền nhiệt của polyurethane và ảnh hưởng của phụ gia chống cháy đến độ bền nhiệt của PU. Mẫu PU được đem phân tích nhiệt trọng lượng bằng máy TGA-Q500-Mỹ, trong điều kiện nito, nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 800 ^oC. Tiêu chuẩn áp dụng ASTM E1131-08 và ISO 11358-2:2005.

Tỷ trọng của mẫu được đo dựa theo tiêu chuẩn ASTM D1622. Kích thước mỗi mẫu là 50 x 50 x 25 mm^3, lấy kết quả trung bình của ít nhất 3 mẫu.

Tính chất cơ học của mẫu xốp được khảo sát bằng cách đo độ bền nén. Chuẩn bị 4 mẫu kích thước 50 x 50 x 25 mm^3 theo tiêu chuẩn ASTM D1621 và đo trên máy kéo vạn năng 20kN, xuất xứ Nhật, Model AG-X plus Shimadzu.

Để khảo sát khả năng chống cháy của mẫu PU có và không có phụ gia chống cháy, mẫu được kiểm tra dựa trên tiêu chuẩn UL94 V và UL94 HB. Chuẩn bị mẫu theo tiêu chuẩn ASTM D3801-96 với kích thước là 130 x 13 x 10 mm^3, mỗi chuẩn đánh giá sử dụng 5 thanh mẫu.

Phương pháp đo chỉ số oxy giới hạn (LOI) dùng để xác định nồng độ oxy tối thiểu mà vật liệu bị bắt cháy để đánh giá khả năng kháng cháy của

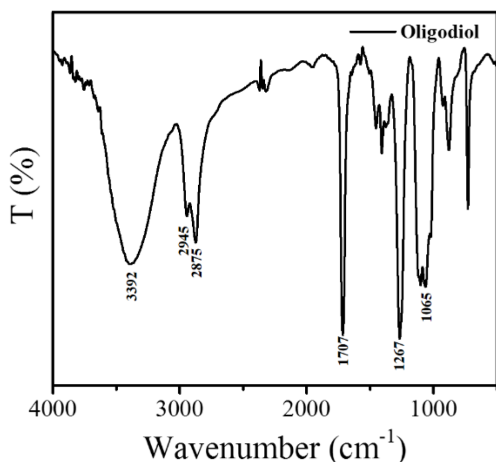
vật liệu. Sử dụng máy đo chỉ số oxygen, xuất xứ Mỹ, model LOI - Qualitest. Chuẩn bị 5 thanh mẫu kích thước 130 x 10 x 10 mm^3 theo chuẩn ASTM D2863.

Phương pháp xác định hình thái cấu trúc xốp qua kính hiển vi điện tử quét (SEM) được dùng để khảo sát ảnh hưởng của phụ gia chống cháy tới hình thái cấu trúc xốp. Mẫu được phủ một lớp dẫn platinum trước khi chụp với điện áp gia tốc 1 kV.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của sản phẩm Oligodiol

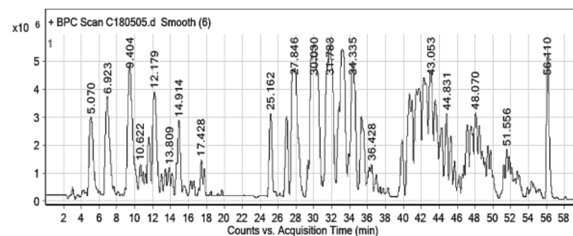
Sản phẩm oligodiol thu được sau khi quá trình glycol giải được phân tích thông qua các phương pháp phân tích FTIR và HPLC-MS.



Hình 1: Phổ FTIR-ATR của oliodiol.

Phổ FTIR-ATR (Hình 1) cho thấy những những dải dao động đặc trưng của oligodiol gồm có những tín hiệu như 3392 cm^{-1} là dao động kéo dãn của nhóm hydroxyl, trong khi một phần của ethylene ether xuất hiện dưới dạng dao động bất đối xứng của nhóm CH_2 trên vòng benzen ở 2945 cm^{-1}, 1267 cm^{-1} thuộc về dao động kéo dãn C-O, dao động đối xứng của CH_2 ở 2857 cm^{-1}, dao động kéo dãn đặc trưng nhóm ester –C=O ở 1707 cm^{-1}.

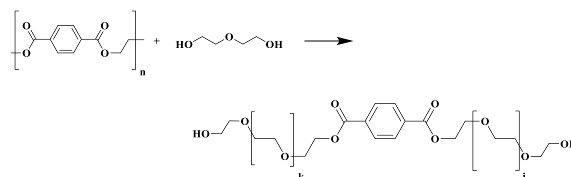
HPLC cho phép tách hỗn hợp chất thành các đơn thành phần khác nhau (Hình 2). Sau đó đưa sang MS để xác định chính xác số khối. Quá trình tính toán dựa trên tỷ lệ diện tích của các mũi trong sắc ký đồ đã cho kết quả Mn = 475 g/mol, Mw = 581 g/mol, PDI = 1.22. Phân tử lượng trung bình số (Mn) được tính bằng công thức Mn = $\frac{\Sigma MiNi}{\Sigma Ni}$ và Mw = $\frac{\Sigma Mi^2Ni}{\Sigma Ni}$. Trong đó Mi là phân tử lượng được xác định bằng khối phổ, Ni là diện tích tương ứng của mũi tín hiệu trong sắc ký đồ.



Hình 2: Sắc ký đồ HPLC-MS của sản phẩm oligodiol.

Công thức phân tử lượng trung bình là $T_{1.37}M_{5.79}$. T là mắt xích Terephthalate [COC_6H_4COO]. M tương ứng Monoethylene glycol trong công thức của PET ([CH_2CH_2O]) liên kết trực tiếp với terephthalate (T).

Từ phổ FTIR và sắc ký đồ HPLC-MS có thể kết luận sản phẩm là một chuỗi co-polyester và ether, cơ chế glycol giải được đề suất như Hình 3.



Hình 3: Phản ứng đề xuất quá trình glycol giải PET bằng DEG.

Sản phẩm polyurethane tổng hợp từ oligodiol

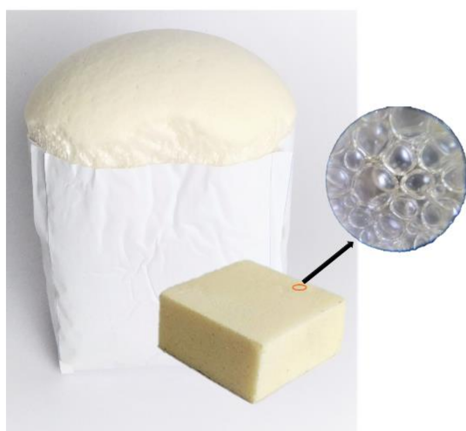
Sản phẩm oligodiol là một chuỗi co-polyester hoàn toàn có thể sử dụng để tổng hợp polyurethane xốp cứng (PU), mẫu tạo ra có lỗ xốp đồng đều. Hình thái cấu trúc khoang xốp của PU có thể quan sát trên Hình 4 và Hình 5. PU xốp cứng được tổng hợp từ oligodiol với methylene diphenyl diisocyanate (MDI). Xốp được hình thành nhờ quá trình phản ứng của isocyanate với nước, tạo ra chất trung gian không ổn định là acid carbamic, chất này dễ dàng phân hủy thành khí CO_2 và tạo ra amin. Amin tiếp tục phản ứng với isocyanate tạo ra urea và lỗ xốp hình thành nhờ sự thoát khí CO_2 [7].

Dựa trên cơ sở đã tối ưu quy trình tổng hợp để tạo ra mẫu PU xốp cứng tốt nhất, quy trình này cũng sử dụng để tổng hợp mẫu PU có chứa phụ

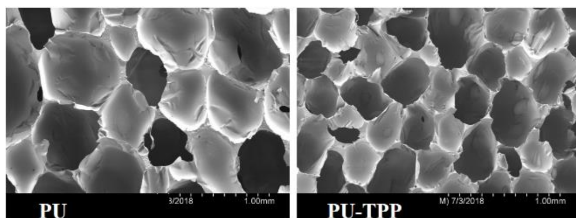
gia chống cháy.

Tính chất cơ lý của PU xốp cứng có và không có phụ gia chống cháy

Tỷ trọng của mẫu PU được xác định là 87±7 kg/m^3, PU tổng hợp từ polyester polyol có tỷ trọng từ 25 kg/m^3 đến 100 kg/m^3 [6]. Giá trị tỷ trọng bị thay đổi khi thay đổi hàm lượng nước thêm vào và không phụ thuộc vào oligodiol, tuy nhiên khi lượng nước cho vào quá nhiều sẽ khiến quá trình hình thành xốp nhanh và cấu trúc bị sụp đổ ngay sau đó. Khi thêm phụ gia chống cháy, mẫu PU-TPP có tỷ trọng là 90 kg/m^3. Mẫu xốp tạo thành có có kích thước lỗ xốp đồng đều (Hình 5) và tỷ trọng tương đồng với mẫu PU không chứa phụ gia, điều này cho thấy TPP tương hợp tốt với pha nhựa nền.



Hình 4: Hình ảnh PU và hình ảnh lỗ xốp quan sát qua kính hiển vi.



Hình 5: Hình ảnh các mẫu PU và PU-TPP_{25} qua kính hiển vi điện tử quét.

Bảng 2: Giá trị độ bền nén và kích thước khoang xốp qua ảnh SEM.

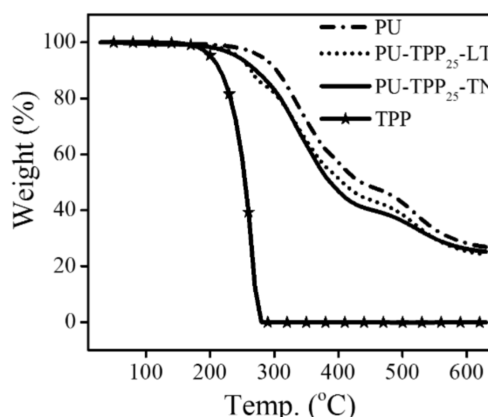
Mẫu	Độ bền nén (kPa)	Kích thước khoang xốp (μm)
PU	433 ± 31	619 ± 65
PU-TPP	530 ± 45	408 ± 39

PU tổng hợp được có độ bền nén là 433±31 kPa, cao hơn nhiều so với mẫu PU cũng tổng hợp từ PET glycol giải bằng etylene glycol (140–185 kPa) [8]. PU chứa phụ gia chống cháy với kích thước khoang xốp nhỏ (408±39 μm) có độ bền nén (530±45 kPa) lớn hơn PU không chứa phụ gia (433±31 kPa) (Bảng 2). Khi kích thước khoang xốp giảm cấu trúc xốp trở nên đặc khít hơn từ đó độ bền nén của mẫu tăng lên.

Tính chất nhiệt

Từ giản đồ TGA (Hình 6), ta thấy PU có hai giai đoạn phân hủy chính. Từ nhiệt độ phòng tới 200°C có 1 phần khối lượng nhỏ bị mất (0.45%). Phần lớn khối lượng bị mất là ở giai đoạn 200 °C đến 460 °C với tổng khối lượng mất là 52.1%, nhiệt độ tại đỉnh là 334 °C. Trong khoảng nhiệt độ này được cho là sự phân hủy của phân đoạn cứng liên quan đến isocyanate trong polyurethane. Giai đoạn phân hủy thứ hai là từ 460 °C đến 650 °C, nhiệt độ khối lượng phân hủy cao nhất tại 520 °C, giai đoạn này được cho là quá trình phân hủy của phân đoạn mềm [9-11].

Khi so sánh hai đường TGA lý thuyết và TGA thực nghiệm của PU-TPP có thấy có một giai đoạn khác biệt nhỏ ở 320-530 °C, đã có một sự tương tác giữa TPP và PU nhưng đó không phải là yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới tính chất chống cháy. TPP là chất chống cháy hoạt động hoàn toàn trên pha khí, do đó lượng than còn lại có phần thấp hơn mẫu PU không chứa phụ gia chống cháy.



Hình 6: Giản đồ TGA của mẫu PU, PU-TPP_{25} theo lý thuyết và PU-TPP_{25} theo thực nghiệm.

Tính chất chống cháy của PU

Tính chất chống cháy của PU có và không có phụ gia chống cháy được kiểm tra thông qua tiêu chuẩn chống cháy UL94 và phương pháp LOI. PU xốp cứng là vật liệu rất dễ cháy, chính vì vậy việc thêm vào phụ gia chống cháy là rất cần thiết. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng chất chống cháy đơn thành phần TPP, hàm lượng được khảo sát từ 5-25 php để tìm ra hàm lượng tối ưu cho mẫu PU có thể đạt chuẩn UL94 V-0. Kết quả thể hiện trên Bảng 3.

Bảng 3: Kết quả UL 94 và LOI của mẫu PU, PU - TPP với các hàm lượng khác nhau

Mẫu	LOI (%)	UL94	
		UL-94 HB	UL-94 V
PU	17	Không đạt (120 mm/ph)	Không đạt
PU-TPP_5	-	Không đạt (75mm/ph)	Không đạt
PU-TPP_{15}	-	Đạt	V-1
PU-TPP_{20}	-	Đạt	V-1
PU-TPP_{25}	21	Đạt	V-0

Mẫu PU không có phụ gia chống cháy có chỉ số LOI rất thấp (17%), mẫu không đạt chuẩn UL94 V và UL94 HB do thanh mẫu bị cháy tới giá giữ mẫu và tốc độ cháy là 120 mm/phút khi kiểm tra đốt ngang. Tăng hàm lượng phụ gia, khả năng chống cháy có sự cải thiện cụ thể ở mẫu PU-TPP_5 tốc độ cháy khi đốt ngang đã giảm còn 75mm/phút, các mẫu PU-TPP_{15} và PU-TPP_{20} đã đạt chuẩn UL94 HB và UL94 V-1. Đặc biệt mẫu PU-TPP25 đã đạt chuẩn UL 94 V ở mức cao nhất là V-0 đồng thời chỉ số LOI tăng lên 21%. Kết quả này cho thấy phụ gia chống cháy đã cải thiện đáng kể khả năng chống cháy của PU.

KẾT LUẬN

Oligodiol được tổng hợp thành công từ quá trình glycol giải PET bằng DEG sử dụng xúc tác $ZnSO_4.7H_2O$. Bằng phương pháp sắc ký ghép khối phổ HPLC-MS và FTIR, sản phẩm oligodiol được xác định không chỉ có quá trình trans ester hóa của DEG với nhóm ester trên PET mà còn có sự hình thành của nhóm ether giữa alcohol và nhóm chức cuối mạch. Trong nghiên cứu này, chai PET phế thải đã được tái chế tạo thành sản phẩm là tiền chất để tổng hợp vật liệu polyurethane. Với hàm lượng TPP là 25 php mẫu PU đã đạt chuẩn UL 94 V-0 và giá trị LOI tăng từ 17% lên 21%. Ngoài cải thiện khả năng chống cháy, tính chất cơ lý của PU cũng được cải thiện, độ bền nén của mẫu tăng từ 433±31 kPa (PU) lên 530±45 kPa (PU-TPP25).

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104. 02-2017.317 và Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh (ĐHQG-HCM), mã số 562-2018-18-02.

Tài liệu tham khảo

1. R. AliReza, M.G. Jeannette, Chem. Materi., 1, 46 (2017).

2. P.K. Roy, R. Mathur, D. Kumar, C. Rajagopal, J. Environ. Chem. Eng., 19, 8 (2013).

3. F. Pardal, G. Tersac, Polym. Degrad., Stab, 91, 2576-2578 (2006).

4. M. R. Patel, J. V. Patel, D. Mishra, V.K. Sinha, J. Polym. Environ., 15, 97-105 (2007).

5. S. M. Cakic, Ristic I. S, M. Cincovic, N. C. Nikolic, O. Z. Ilic, D. T. Stojiljkovic, J. K. Bsimendic, Prog. Org. Coat, 74, 115-124 (2012).

6. D. Eaves, Handbook of Polymer Foams, Rapra Technology Limited: Shropshire, UK (2004).

7. I. Mihail, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, 2nd Edition, Smithers Rapra Technology, UK (2016).

8. M. Li, J. Luo, Y. Huang, X. Li, T. Yu, M. Ge, J. Appl. Polym. Sci., 131, 40857-40862 (2014).

9. M. J. Chen, Z. B. Shao, X. L. Wang, L. Chen, Y. Z. Wang, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 9769-9776 (2012).

10. D. K. Chattopadhyay, C. W Dean, Prog. Polym. Sci., 34, 1068-1133 (2009).

11. S. X. Wang, H. B. Zhao, W. H. Rao, S. C. Huang, T. Wang, W. Liao, Y. Z. Wang, Polym., 153, 616-625 (2018).

TÍNH CHẤT ĐẢO ĐIỆN TRỞ THUẬN NGHỊCH CỦA LINH KIỆN Ag/PVA:ZnO/FTO

Đoàn Thị Tú Uyên, Nguyễn Hùng Hải, Tạ Thị Kiều Hạnh, Phạm Kim Ngọc*

Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

*Email: phamkngoc@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, hạt nano ZnO được tổng hợp bằng phương pháp hoá học và được kết hợp với polyvinyl alcohol (PVA) để tạo vật liệu lai hoá nanocomposite PVA:ZnO. Màng mỏng nanocomposite ứng dụng làm lớp vật liệu cách điện trong bộ nhớ đảo điện trở (RRAM). Đặc điểm cấu trúc, hình thái bề mặt và tính chất quang học của hạt nano được khảo sát bằng các phép phân tích XRD, FT-IR, SEM, TEM, phổ hấp thụ và phổ quang phát quang. Hạt nano ZnO có kích thước nhỏ hơn 10 nm, cấu trúc đa tinh thể theo dạng lục giác wurtzite và có độ rộng vùng cấm khoảng 3.27 eV. Cấu trúc Ag/PVA:ZnO/FTO có sự thay đổi trạng thái điện trở - giữa trạng thái điện trở cao và trạng thái điện trở thấp - dưới tác dụng của điện trường ngoài và có độ lặp lại tốt. Các kết quả trong nghiên cứu này cho thấy vật liệu lai hoá PVA:ZnO có thể mở rộng ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử nói chung và lĩnh vực linh kiện trở nhớ nói riêng.

Từ khóa: ZnO, polyvinyl alcohol, đảo điện trở.

GIỚI THIỆU

Bộ nhớ RRAM là một loại bộ nhớ không khả biến dùng để lưu trữ thông tin dựa trên các giá trị điện trở khác nhau. Cấu trúc của RRAM rất đơn giản, bao gồm 3 lớp: kim loại/cách điện (hoặc bán dẫn)/kim loại (metal–insulator–metal: MIM). RRAM có các ưu điểm như: kích thước nhỏ nên có thể tăng mật độ lưu trữ trên cùng một không gian, tiêu thụ ít năng lượng, độ bền sử dụng cao[1,2]. Cấu trúc của bộ nhớ có khả năng thay đổi giữa hai trạng thái điện trở - điện trở cao (HRS) và điện trở thấp (LRS) - theo điện thế bên ngoài.

Lớp vật liệu cách điện có vai trò quan trọng trong cấu trúc RRAM. Đã có rất nhiều nghiên cứu về lớp cách điện này nhằm tăng tính đảo điện trở của RRAM, phổ biến là vật liệu oxit kim loại vô cơ[3] và vật liệu hữu cơ[4]. RRAM trên nền vật liệu hữu cơ có nhiều ưu điểm như: giá thành rẻ, có tính linh động cao, chế tạo đơn giản và khả năng lưu trữ dữ liệu lớn. Tuy nhiên, tốc độ chuyển mạch chậm, điện áp hoạt động lớn khiến chúng có hiệu suất kém hơn so với các linh kiện RRAM dựa trên vật liệu vô cơ. Trong những năm gần đây, việc sử dụng vật liệu lai hoá vô cơ/hữu cơ làm lớp vật liệu cách điện trong RRAM thu hút được nhiều sự quan tâm từ các nhà nghiên cứu vì có thể tích hợp được những ưu điểm của cả hai loại vật liệu vô cơ và hữu cơ[5].

ZnO là một loại vật liệu bán dẫn, được nghiên cứu và ứng dụng nhiều trong các bộ nhớ điện tử. Trong bộ nhớ RRAM, màng mỏng ZnO hoặc nanocomposite của ZnO đóng vai trò là lớp cách điện trong cấu trúc tụ điện. Nhóm tác giả J. Jung và cộng sự đã nghiên cứu về hiệu ứng thay đổi điện trở của lớp màng lai hóa giữa vật liệu tinh thể ZnO khi pha vào nền polyimide (PI)[6]. Kết quả cho thấy khi thay đổi điện thế thì dòng đi qua lớp vật liệu cũng thay đổi theo, tương ứng với hai trạng thái ghi và xóa cho cấu trúc. Nguyên nhân của của sự thay đổi trên được đề cập là do hiệu ứng giam cầm lượng tử của vật liệu ZnO tinh thể, qua các trạng thái bắt giữ điện tử hay phát xạ điện tử của ZnO[6]. Một nghiên cứu khác của Dong Yeol Yun và các cộng sự[7] đề cập đến cơ chế chuyển đổi điện tích của một linh kiện trở nhớ ZnO trong nền vật liệu polystyrene (PS) nhằm so sánh tính chất đảo điện trở của cấu trúc lai hóa Al/hạt nano ZnO/PS/ITO và cấu trúc hữu cơ Al/PS/ITO. Kết quả cho thấy với cấu trúc lai hóa Al/hạt nano ZnO/PS/ITO thì tính chất đảo điện trở tốt hơn nhiều so với cấu trúc còn lại, bằng chứng là cho tỷ lệ ON/OFF của cấu trúc lai hóa là $1x10^3$ trong khi cấu trúc hữu cơ thì tỷ lệ này là 1,4. Tương tự, một nhóm tác giả khác[8] cũng khảo sát cấu trúc ITO/polystyrene (PS) + ZnO/Al và điều khiển được các trạng thái là “OFF”, “ON1” and “ON2” để ứng dụng cho bộ nhớ ba trạng thái (ternary memory). Cấu trúc này có thể lặp lại ổn định hơn 3×10^4 vòng lặp và độ ổn định dữ liệu lên đến 10^4 s. Trong một công bố khác, khi sử dụng thanh nano ZnO cùng với polymer PVDF-HFP, nhóm tác giả MG. Nair[9] cũng thu được tính chất đảo điện trở thuận nghịch với tỷ số ON/OFF xấp xỉ 10^3 lần và cơ

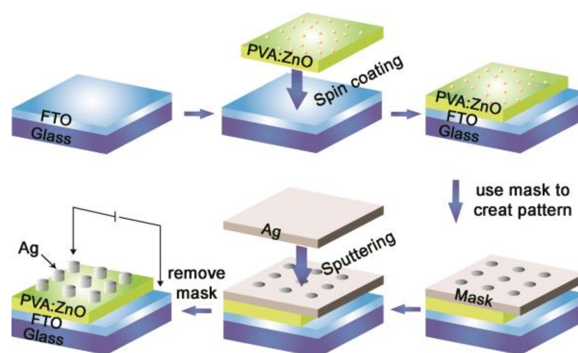
chế được giải thích dựa trên quá trình bẫy và giải bẫy của electron trên thanh ZnO trong lớp vật liệu lai hoá. Từ các công bố trên cho thấy cấu trúc lai hóa có tiềm năng ứng dụng lớn đối với bộ nhớ RRAM.

Nghiên cứu này tập trung vào việc chế tạo và khảo sát tính chất thay đổi điện trở của linh kiện RRAM trên nền vật liệu lai hóa PVA:ZnO. Cấu trúc bộ nhớ bao gồm lớp nanocomposite được phủ quay lên đế dẫn điện trong suốt FTO và điện cực đỉnh kim loại Ag. Vật liệu ZnO sẽ có vai trò cung cấp các sai hỏng nút khuyết ôxi, kết hợp với vật liệu polymer PVA tạo thành lớp cách điện giữa 2 điện cực, phù hợp với việc tạo một bộ nhớ có cấu trúc không quá phức tạp, có tính ứng dụng cao.

THỰC NGHIỆM

Với tính đơn giản, an toàn và tiết kiệm chi phí, phương pháp sol-gel đã được sử dụng để tổng hợp ZnO NPs trong bài báo này. Đầu tiên, tiền chất là $Zn(Ac)_2.2H_2O$ (>98%, Sigma) được phân tán trong MeOH (99,5%, Malaysia) bằng cách khuấy từ trong 2 giờ. Sau đó, dung dịch thu được khi phân tán KOH (>95%, Sigma) trong MeOH sẽ được nhỏ từ từ vào dung dịch sol $Zn(Ac)_2$ cho đến khi pH đạt khoảng ~11 và tiếp tục khuấy từ để phản ứng xảy ra hoàn toàn. Dung dịch gel tạo thành sẽ được ly tâm và lọc rửa để thu hạt nano ZnO. Cuối cùng, sản phẩm được sấy để dung môi bay hơi hoàn toàn.

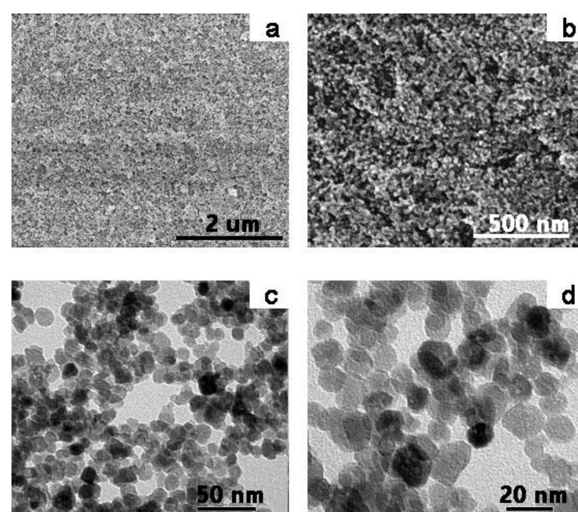
Để tạo dung dịch nanocomposite, PVA (hydroxyl hoá 86,5 - 89,0%, Ấn Độ) được cho vào DI với nồng độ 1% khối lượng và khuấy từ gia nhiệt 60 ^oC liên tục đến khi tan hoàn toàn trong nước tạo thành dung dịch trong suốt. Hạt nano ZnO được cho vào DI với nồng độ 0,5% ZnO và đánh siêu âm đến khi phân tán đều. Sau 2 giờ, nhỏ từ từ phần ZnO vào PVA và khuấy từ để tạo dung dịch PVA:ZnO (theo tỷ lệ thể tích 1:0,5). Tiếp theo đó, hỗn hợp được phủ lên đế FTO/thủy tinh thương mại bằng phương pháp spin-coating với tốc độ 2000 vòng/s. Để hoàn thành bước tạo cấu trúc bộ nhớ, điện cực đỉnh Ag hình tròn có đường kính 1 mm sẽ được phún xạ lên lớp nanocomposite. Thông số phún xạ: P = 6 mtorr, khí phún xạ Argon, cường độ dòng I = 0,1 A, khoảng cách bia - đế 10 cm và thời gian phún xạ là 15 giây.



Hình 1: Quá trình tạo linh kiện RRAM.

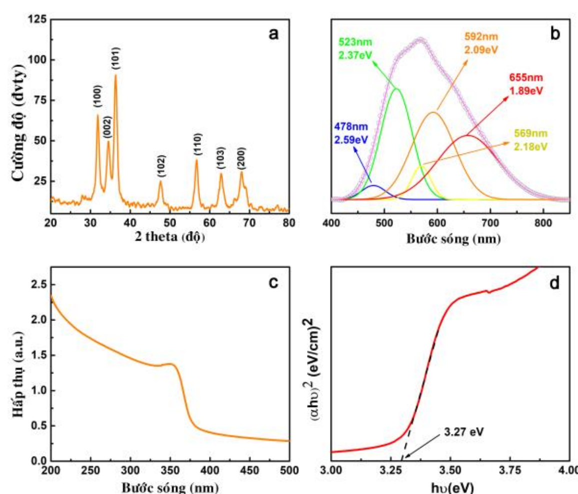
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình thái học và kích thước của hạt nano ZnO được phân tích dựa trên các ảnh chụp SEM (Hình 2a, b) và TEM (Hình 2c, d) như sau.



Hình 2: Hình thái học của hạt nano ZnO: ảnh SEM(a và b) và ảnh TEM (c và d)

Ảnh SEM ở Hình 2a và 2b cho thấy các hạt nano ZnO tạo thành đạt kích thước khá nhỏ và phân bố khá đồng đều. Để xác định chính xác hơn kích thước và hình thái của các hạt ZnO cần dựa vào các kết quả TEM. Ảnh chụp TEM cho thấy các hạt nano ZnO có thể có dạng, kích thước trong khoảng 8 - 15 nm, khá đồng đều và có xu hướng kết tụ lại với nhau. Điều này có thể được giải thích vì các hạt nano ZnO có năng lượng bề mặt cao nên chúng sẽ có xu hướng kết tụ lại và hình thành nên những cụm hạt có kích thước to hơn dưới ảnh hưởng của pH trong quá trình tổng hợp[10]. Do đó, trước khi cho vào dung dịch PVA, các hạt nano ZnO đã được siêu âm phân tán trong nước.



Hình 3: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X, (b) Phổ quang phát quang PL, (c) Phổ hấp thụ UV-Vis, (d) Đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa $(\alpha h\nu)^2$ với hv của ZnO NPs.

Giản đồ XRD ở hình 3(a) cho thấy sự xuất hiện của các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các mặt (100), (002), (101), (102), (110), (103) và (200) đặc trưng cho cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO NPs[11]. Kích thước tinh thể của hạt ZnO được tính bằng công thức Debye-Scherrer[12] là khoảng 8 nm tương ứng với mặt mạng (101). So với kết quả phân tích TEM thì kết quả này cho thấy có sự khá tương đồng về kích thước hạt. Ngoài ra, từ giản đồ XRD, có thể nhận thấy mẫu ZnO NPs thu được chỉ bao gồm các hạt có cấu trúc tinh thể lục giác.

Để khảo sát các sai hỏng nội tại của hạt nano ZnO, phổ quang phát quang (PL) được nghiên cứu ở hình 3 (b). Nhìn chung các phát xạ đều nằm trong vùng khả kiến (400 - 600 nm), nguyên nhân là do các khuyết tật bên trong cấu trúc hạt gây ra. Kết quả phổ PL không có các đỉnh với bờ đối xứng do sự chồng chập của nhiều đỉnh phát quang với nhau, sử dụng hàm Gaussian để tách phổ thành các đỉnh riêng, sao cho tổng các đỉnh đó gần với đường thực nghiệm. Theo các nghiên cứu có liên quan về ZnO thì độ rộng vùng cấm của ZnO khoảng 3 - 3,5 eV[13]. Trong vùng cấm này tồn tại các sai hỏng và các electron kích thích dịch chuyển ở các mức năng lượng khác nhau gây nên sự phát xạ trong phổ PL.

Phổ PL của ZnO bao gồm 5 đỉnh phát quang tại 478, 523, 569, 592, 655 nm với cường độ khác nhau. Phát xạ xanh dương (478 nm - 2,59 eV) có cường độ nhỏ nhất, là sự chuyển mức năng lượng khi electron được kích thích từ vùng hoá trị (VB) lên vùng dẫn (CB), sau đó từ CB, electron dịch chuyển xuống nút khuyết ôxi gần vùng dẫn như một mức donor, sau đó tiếp tục dịch chuyển xuống VB ($V_O \rightarrow$ VB)[14].

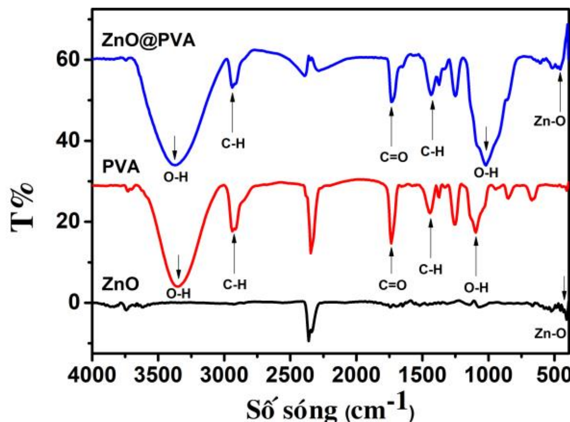
Đối với phát xạ xanh lá (523 nm - 2,37 eV), có cường độ phát quang cao nhất, nguyên nhân chủ yếu gây ra các phát xạ này là do sai hỏng liên quan đến ôxi. Do có mức năng lượng enthalpy thấp, các sai hỏng khuyết ôxi dồi dào trong tinh thể, đóng vai trò là các donor và được coi như nguồn gốc các phát xạ xanh lá trong vật liệu ZnO[14,15]. Với sai hỏng ôxi có ba trạng thái điện tích khác nhau: V_o^x - trạng thái bắt giữ 2 electron và trung hòa so với mạng tinh thể, V_o^+ - trạng thái ion hóa đơn và V_O^{++} - trạng thái ion hóa kép. Phát xạ xanh lá có thể bắt nguồn từ các dịch chuyển như: $V_o^+ \rightarrow$ VB; CB $\rightarrow V_o^{++}$; CB $\rightarrow O_{Zn}$[14–17].

Phát xạ vàng (269 nm - 2,18 eV) thường đi cùng với phát xạ xanh lá, nên cũng liên quan một phần đến các sai hỏng của ôxi CB $\rightarrow V_O^{++}$. Các phát xạ còn loại chủ yếu gây ra là do ôxi hấp thụ vào trong bề mặt hạt, và sự dịch chuyển của các điện tử qua các sai hỏng. Với phát xạ cam (592 nm - 2,09 eV), có thể giải thích là do $Zn_i \rightarrow O_i$ - sự chuyển dịch electron từ mức donor gần vùng dẫn xuống mức acceptor gần vùng hóa trị[14]. Phát xạ đỏ (655 nm - 1,89 eV) được tạo ra bởi dịch chuyển electron từ CB $\rightarrow O_i^-$, nguyên nhân từ các nguyên tử ôxi hấp phụ trên bề mặt[16].

Để xác định tính chất quang của hạt nano ZnO, phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) được khảo sát, thể hiện trong hình 3(c). Phổ hấp thụ của hạt nano ZnO cho thấy các hạt có bờ hấp thụ trong vùng ánh sáng khả kiến, với đỉnh phổ hấp thụ cao nhất là 351 nm. Sự xuất hiện của bờ hấp thụ gây ra bởi dịch chuyển điện tử giữa các mức năng lượng. ZnO là bán dẫn chuyển mức thẳng nên từ phổ hấp thụ có thể dựng được đồ thị Tauc[18] biểu diễn sự phụ thuộc của $(\alpha h\nu)^{1/n}$ vào năng lượng photon (hv) như hình 3(d). Từ đó, ngoại suy đường tuyến tính để xác định độ rộng vùng cấm quang (E_g). Độ lớn E_g của ZnO trực tiếp xác định từ đồ thị là 3,27 eV bằng công thức thể hiện sự phụ thuộc giữa hệ số hấp thụ và bước sóng[18].

Từ hình 4 cho thấy, đối với PVA thuần, các đỉnh 1093, 1732, 2940 và 3361 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động kéo giãn của nhóm hydroxyl (ancol bậc 2), C=O (andehyde), C-H (ankan) và nhóm O-H của ancol bậc 1. Ngoài ra cũng xuất

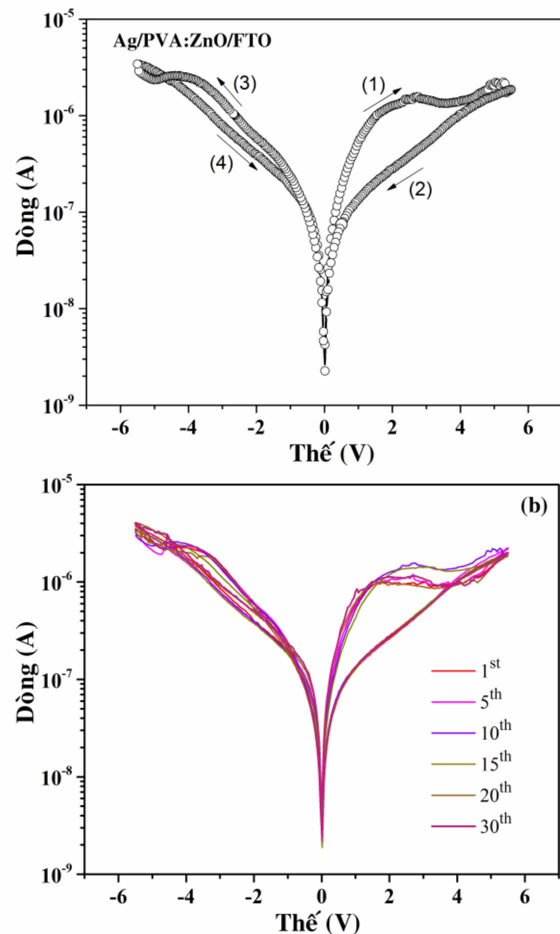
hiện thêm đỉnh ở vị trí 1444 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của liên kết C-H thuộc nhóm metyl trong PVA thủy phân không hoàn toàn[19]. Với ZnO, mũi ở vị trí 455 cm^{-1} cho thấy có dao động kéo giãn của liên kết Zn-O[20]. Còn đối với PVA:ZnO, sự có mặt của ZnO khiến các đỉnh đặc trưng của PVA thuần như các mũi tương ứng với các nhóm O-H của ancol bậc 1 và ancol bậc 2 có xu hướng dịch chuyển về vùng có bước sóng ngắn (blue-shift)[21].



Hình 4: Phổ FT-IR của PVA, PVA:ZnO và hạt ZnO.

Bộ nhớ lai hóa với cấu trúc Ag/PVA:ZnO/FTO có đặc trưng đảo điện trở được thể hiện ở hình 5(a). Với chiều quét thế từ phân cực dương tới phân cực âm là 0 V → +6 V → 0 V → -6 V → 0 V. Với điện thế điều khiển được áp vào điện cực đáy FTO và điện cực đỉnh Ag được nối đất. Ở giai đoạn 1, với điện thế phân cực dương từ 0 V→ +6 V, dòng điện tăng dần từ 10^{-8} đến 10^{-6} A theo điện trường. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng điện thế lớn hơn 3 V, dòng dẫn qua cấu trúc có xu hướng giảm dần. Cấu trúc chuyển từ trạng thái điện trở thấp (LRS) qua trạng thái điện trở cao (HRS). Sự cách biệt giữa 2 trạng thái điện trở này xấp xỉ 10. Khi giảm điện thế từ 6 V → 0 V (giai đoạn 2), dòng dẫn giảm dần và cấu trúc ở trạng thái HRS.

Khi đổi chiều phân cực điện trường theo chiều âm (giai đoạn 3-4) thì điện trở cũng có xu hướng giảm nhẹ ở khoảng thế hơn -4 V, nhưng độ giảm điện trở không rõ rệt như ở phân cực dương. Để khảo sát khả năng lặp lại của linh kiện, cấu trúc được quét thế nhiều lần, kết quả được thể hiện trên hình 5(b). Dưới điện thế được quét liên lục, quá trình chuyển trạng thái từ LRS sang HRS ở phân cực dương vẫn được giữ ổn định sau 30 lần quét thế. Kết quả đặc trưng I-V cho thấy rằng, với cấu trúc Ag/PVA:ZnO/FTO có thể hiện sự thay đổi điện trở dưới tác dụng của điện trường. Tuy nhiên, để hiểu rõ về tính chất đảo điện trở của cấu trúc này, các cơ chế truyền dẫn điện tích, cơ chế đảo điện trở cần phải được khảo sát và phân tích chi tiết hơn.



Hình 5: Đặc trưng I-V (a) và theo vòng lặp (b) của cấu trúc Ag/PVA:ZnO/FTO.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, các hạt nano ZnO hình cầu đã được chế tạo thành công bằng phương pháp sol-gel và có sự đồng đều về kích thước. Giản đồ XRD cho thấy hạt nano có cấu trúc tinh thể dạng wurtzite, định hướng ưu tiên theo mặt mạng (101) và độ rộng vùng cấm khoảng 3.27 eV. Phổ FT-IR cũng cho thấy sự xuất hiện của các dao động của hạt ZnO trong PVA dẫn đến sự chuyển dịch xanh của các dải PVA. Cấu trúc Ag/PVA:ZnO/FTO thể hiện quá trình thay đổi điện trở dưới tác dụng của điện trường ngoài và có độ lặp lại ổn định. Các kết quả trên cho thấy vật liệu lai hoá PVA:ZnO có tiềm năng lớn ứng dụng trong bộ nhớ và linh kiện điện tử.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2018.67.

Tài liệu tham khảo

1. Pan, F., Gao, S., Chen, C., Song, C. & Zeng, F. Mater. Sci. Eng. R Reports 83, 1–59 (2014).

2. Jeong, D. S., Thomas, R., Katiyar, R. S. Scott, J. F., Kohlstedt, H., Petraru, A., Hwang, C. S., Reports Prog. Phys. 75, (2012).

3. Zhu, X. J., Shang, J. & Li, R. W. Front. Mater. Sci. 6, 183–206 (2012).

4. Lin, W. P., Liu, S. J., Gong, T., Zhao, Q. & Huang, W. Adv. Mater. 26, 570–606 (2014).

5. Chang, T. C., Chang, K. C., Tsai, T. M., Chu, T. J. & Sze, S. M. Mater. Today 19, 254–264 (2016).

6. Jung, J. H., Jin, J. Y., Lee, I., Kim, T. W. Appl. Phys. Lett. 88, 1–4 (2006).

7. Yun, D. Y., Kwak, J. K., Jung, J. H., Kim, T. W. & Son, D. I. Appl. Phys. Lett. 95, (2009).

8. Sun, Y., Wen, D. & Bai, X. Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 5771–5779 (2018).

9. Nair, M. G., Malakar, M., Mohapatra, S. R. & Chowdhury, A. AIP Conf. Proc. 1953, (2018).

10. Bian, S. W., Mudunkotuwa, I. A., Rupasinghe, T. & Grassian, V. H. Langmuir 27, 6059–6068 (2011).

11. Patra, M. K., Manoth, M., Singh, V.K., Gowd, G. S., Choudhry, V. S., Vadera, S. R., Kumar, N., J. Lumin. 129, 320–324 (2009).

12. Alexander, L. & Klug, H. P. J. Appl. Phys. 21, 137–142 (1950).

13. Bai, S., Guo, T., Zhao, Y., Luo, R., Li, D., Chen, A., Liu, C. C., J. Mater. Chem. A 1, 11335–11342 (2013).

14. Wang, M., Zhou, Y., Zhang, Y., Kim, E. J.m Hahn, S. H., Seong, S. G., Appl. Phys. Lett. 100, 19–23 (2012).

15. Panigrahy, B., Aslam, M., Misra, D. S., Ghosh, M. & Bahadur, D. Adv. Funct. Mater. 20, 1161–1165 (2010).

16. Jun, M. C., Park, S. U. & Koh, J. H. Nanoscale Res. Lett. 7, 1–6 (2012).

17. Manzano, C. V., Alegre, D., Caballero-Calero, O., Alén, B. & Martín-González, M. S. J. Appl. Phys. 110, (2011).

18. Prasad, V., D'Souza, C., Yadav, D., Shaikh, A. J. & Vigneshwaran, N. Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 65, 173–178 (2006).

19. Miya, M., Iwamoto, R. & Mima, S. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 22, 1149–1151 (1984).

20. Cheng, X. L., Zhao, H., Huo, L. H., Gao, S. & Zhao, J. G. Sensors Actuators, B Chem. 102, 248–252 (2004).

21. Kumaraswamy, S., Babaladimath, G., Badalamoole, V. & H Mallaiah, S. Adv. Mater. Lett. 8, 546–552 (2017).

TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ SO_2 CỦA TỔ HỢP NANO rGO/WO_3 TỔNG HỢP BẰNG PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT

Đỗ Quang Đạt[1*], Nguyễn Đức Hòa[2,*], Lâm Văn Năng[1], Nguyễn Thị Lan Phương[1], Võ Thị Lan Phương[1], Phạm Thị Ngà[1]

[1]Khoa Tự nhiên, Trường Đại học Hoa Lư – Thành phố Ninh Bình – Tỉnh Ninh Bình
[2]Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*E-mail: ndhoa@itims.edu.vn, dqdat@hluv.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, tổ hợp nano rGO/WO_3 được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt nhằm ứng dụng cho cảm biến khí SO_2. Đặc trưng, tính chất vật liệu rGO/WO_3 được khảo sát bằng ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) và phổ tán xạ Raman. Ảnh SEM cho thấy các thanh nano WO_3 có đường kính khoảng 10 nm, chiều dài khoảng 200 nm tổ hợp với các tấm rGO mỏng. Phổ FTIR và Raman đã chứng tỏ các dao động và dịch chuyển đặc trưng cùng với sự liên kết của hai vật liệu rGO và WO_3. Khảo sát tính chất nhạy khí cho thấy vật liệu có độ đáp ứng tốt với khí SO_2 ở nhiệt độ phòng đến 100^oC, với thời gian đáp ứng ngắn. Nghiên cứu này chứng tỏ tiềm năng ứng dụng của tổ hợp nano rGO/WO_3 trong cảm biến khí ở nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Thủy nhiệt, rGO/WO_3, cảm biến khí, khí SO_2.

GIỚI THIỆU

Các loại khí độc như: H_2S, SO_2, NO_x, NH_3… được thải ra môi trường từ các hoạt động sản xuất công nghiệp và các phương tiện giao thông đang hủy hoại môi trường sống, ảnh hưởng tiêu cực đối với sức khỏe con người. Sulfur đi ôxit (SO_2) là một trong những tác nhân gây ô nhiễm không khí nguy hiểm nhất, đóng vai trò chính trong sự hình thành mưa axit. Sự tiếp xúc lặp đi lặp lại với SO_2 ở nồng độ thấp có thể gây suy phổi vĩnh viễn [1]. Giới hạn phơi nhiễm ngắn hạn và dài hạn tương ứng của SO_2 trong không khí là 2 và 5 ppm [1, 2]. Do đó, nhận dạng và phát hiện sự có mặt của khí SO_2 trong môi trường không khí là cần thiết nhằm giúp con người phòng tránh được những tác hại của nó.

Cảm biến khí đã và đang được xem là một trong những thiết bị phát hiện khí độc hiệu quả do có các đặc điểm như: phản ứng nhanh, độ nhạy và tính chọn lọc cao...[3]. Hiệu suất cảm biến phụ thuộc lớn vào các vật liệu sử dụng để chế tạo màng nhạy khí. Do đó, việc tìm kiếm các vật liệu cảm biến khí nhằm nâng cao hiệu suất cảm biến luôn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học [3-6].

Ngày nay, với sự ra đời của vật liệu có cấu trúc nano, trong đó vật liệu WO_3 được coi là vật liệu hứa hẹn cho các ứng dụng cảm biến khí [3]. Cảm biến khí dựa trên vật liệu WO_3 có thể phát hiện nhiều loại khí độc khác nhau như NH_3, H_2S, NO_2…. [3-5], tuy nhiên nó thường hoạt động ở nhiệt độ cao từ 200 đến 500^oC. Ở nhiệt độ này, sự ổn định lâu dài của các cảm biến khí oxit kim loại bị ảnh hưởng khi hoạt động liên tục. Do đó, việc phát triển các loại cảm biến khí ở nhiệt độ thấp cho mục đích quan trắc môi trường và chăm sóc sức khỏe con người là điều cần thiết.

Kể từ khi phát hiện (2004) đến nay, vật liệu Graphene - một đơn lớp các nguyên tử cacbon liên kết với nhau theo kiểu hình lục giác tuần hoàn đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do tính chất đặc biệt của nó [6]. Các nghiên cứu gần đây chỉ ra rằng sự tổ hợp của Graphene hoặc Graphene ô xít dạng khử (rGO) với các ô xít kim loại bán dẫn thể hiện độ đáp ứng với nhiều loại khí tại nhiệt độ phòng do tính linh động của điện tử rất cao của nó ở nhiệt độ phòng [6-8].

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một phương pháp thủy nhiệt đơn giản chế tạo vật liệu tổ hợp rGO/WO_3. Vật liệu thu được có dạng thanh (rod) của vật liệu WO_3 với đường kính khoảng 10 nm, chiều dài khoảng 200 nm tổ hợp với các tấm rGO rất mỏng. Cảm biến khí chế tạo dựa trên vật liệu rGO/WO_3 cho độ đáp ứng với

khí SO_2 tại nhiệt độ phòng ở nồng độ thấp với thời gian đáp ứng và hồi phục ngắn.

THỰC NGHIỆM

Chế tạo vật liệu rGO/WO_3

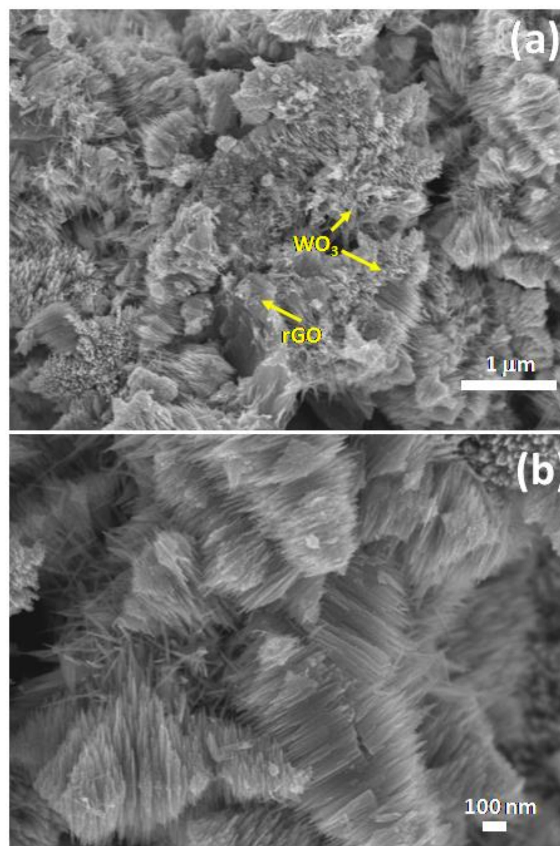
Quy trình chế tạo vật liệu tổ hợp rGO/WO_3 đã được chúng tôi trình bày trong các báo cáo được công bố trước đây [9]. Cụ thể, rGO được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp Hummer's cải biên cho phù hợp với điều kiện phòng thí nghiệm. Tổ hợp vật liệu rGO/WO_3 được chúng tôi chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt tại 120^{o}C trong thời gian 12 h với tỷ lệ rGO/WO_3 là 1,77 % khối lượng.

Chế tạo cảm biến khí và khảo sát tính chất nhạy khí SO_2 của vật liệu

Hỗn hợp bột rGO/WO_3 được phân tán trong dung dịch Dimethyl formamide (DMF) và nhỏ lên trên bề mặt điện cực răng lược Pt trên đế SiO_2 [10, 11], sau đó tiến hành ủ ở 400^{o}C trong vòng 1 giờ để ổn định điện trở. Cảm biến chế tạo được nghiên cứu tính nhạy khí SO_2 trên hệ Keithley 2700 với phần mềm VEE Pro tại phòng thí nghiệm Nghiên cứu phát triển và ứng dụng cảm biến nano tại viện ITIMS (Trường Đại học Bách khoa Hà Nội). Hình thái bề mặt của vật liệu rGO/WO_3 được khảo sát bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL 7600F). Phổ Raman được ghi trên hệ thống Raman LabRAM HR của hãng HORIBA Jobin Yvon (λ_{exc} = 632.8 nm). Phổ FTIR đo trên máy đo Nexus 670-Nicole.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là kết quả ảnh SEM của vật liệu rGO/WO_3. Có thể thấy vật liệu bao gồm các thanh nano WO_3 kết thành đám và chỉ một số ít các thanh tách rời nhau. Các bó thanh có các thanh vuốt nhọn ở đầu, với sự định hướng khác nhau trong không gian. Quan sát kỹ hơn có thể thấy các thanh nano WO_3 với đường kính rất bé (khoảng 10 nm) và chiều dài khoảng 100 – 200 nm, tạo ra nhiều khe hở và lỗ trống, điều này giúp tăng cường diện tích bề mặt hấp phụ khí, từ đó tăng khả năng đáp ứng với khí thử của vật liệu. Từ ảnh SEM độ phân giải thấp (Hình 1a) chúng ta cũng có thể quan sát thấy các đám nhỏ rGO (mũi tên), điều này khẳng định rGO đã tách thành các lớp rất mỏng và tỷ lệ của rGO trong mẫu là thấp. Đối với ảnh phân giải cao (Hình 1b) rất khó để có thể thấy rGO, điều này có thể do lớp rGO quá mỏng nên gần như trong suốt dưới chùm điện tử của kính hiển vi. Tuy nhiên, sự tồn tại của rGO có thể được khẳng định bằng phép đo FTIR (Hình 2) và Raman (Hình 3).

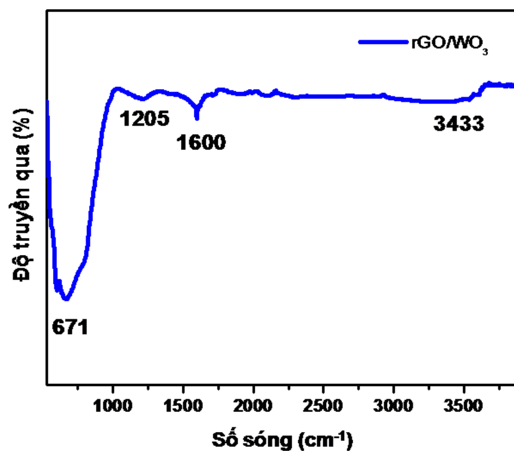


Hình 1. Ảnh SEM (a): độ phân giải thấp và (b): độ phân giải cao của vật liệu rGO/WO_3

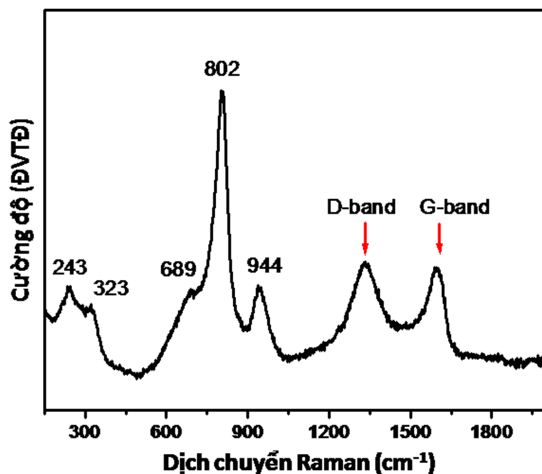
Hình 2 là phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của vật liệu rGO/WO_3. Có thể quan sát thấy các dịch chuyển đặc trưng của cả vật liệu rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu rGO/WO_3. Trong đó sự xuất hiện của đỉnh 3460 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm chức –OH và của liên kết C=O trong nhóm chức –COOH, đỉnh 1228 cm^{-1} là đặc trưng của nhóm chức epoxy, đỉnh 1600 cm^{-1} tương ứng với dao động của liên kết C=C trong vòng liên hợp cacbon của rGO. Dịch chuyển tại 620 cm^{-1} là dịch chuyển đặc trưng của kết W-O trong vật liệu WO_3 [13, 14]. Như vậy đã có sự tương tác giữa các vật liệu tạo thành trong vật liệu tổ hợp.

Hình 3 là phổ tán xạ Raman của vật liệu rGO/WO_3. Có thể quan sát thấy các dịch chuyển đặc trưng của cả vật liệu rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu tạo thành, trong đó dịch chuyển tại số sóng

1344 và 1600 cm^{-1} là đặc trưng của D – band và G – band tương ứng của rGO [15]; các dịch chuyển tại số sóng 223, 243, 689, 802, 994 cm^{-1} là các dịch chuyển cơ bản trong tinh thể hexagonal WO_3, dịch chuyển tại số sóng 243 và 323 cm^{-1} là dao động uốn của liên kết O-W-O và dịch chuyển tại số sóng 689, 802 là kéo dãn của liên kết O-W-O, tại số sóng 944 cm^{-1} đặc trưng cho sự kéo dãn của liên kết –W=O [16]. Như vậy đã có sự hiện diện của cả hai thành phần rGO và WO_3 trong tổ hợp vật liệu tạo thành. Điều này phù hợp với kết quả của phổ FTIR vừa xem xét ở trên.

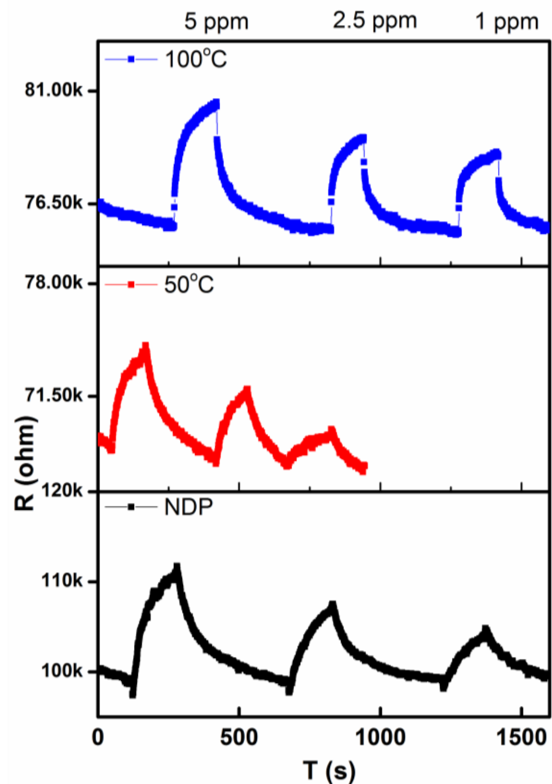


Hình 2. Phổ FTIR của vật liệu rGO/WO_3



Hình 3. Phổ Raman của vật liệu rGO/WO_3

Đặc trưng nhạy khí SO_2 của vật liệu đã được chúng tôi khảo sát tại các nhiệt độ làm việc là: nhiệt độ phòng (NĐP), 50°C và 100°C, với các nồng độ khí đo là 1, 2 và 5 ppm. Hình 4 là đồ thị thể hiện sự thay đổi điện trở của cảm biến tại các nhiệt độ và nồng độ khí khác nhau theo thời gian. Kết quả cho thấy, cảm biến làm việc ổn định và đều hồi phục về điện trở nền sau mỗi chu kỳ đóng, mở khí. Điện trở của cảm biến tăng khi tiếp xúc với khí SO_2, điều này phù hợp với lý thuyết, vì SO_2 là một khí ô xy hóa, khi tiếp xúc với vật liệu, chúng phản ứng với các ion ô xy hấp phụ trên bề mặt vật liệu (O^-, O^{2-},O_2^-) và lấy đi các điện tử đồng thời tạo ra khí H_2S. Chính vì thế mà điện trở của cảm biến tăng. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về vật liệu WO_3 cho cảm biến khí [17].

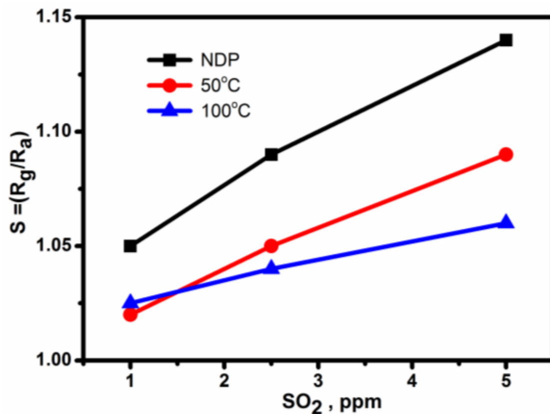


Hình 4 Sự đáp ứng khí SO_2 theo thời gian ở các nhiệt độ khác nhau

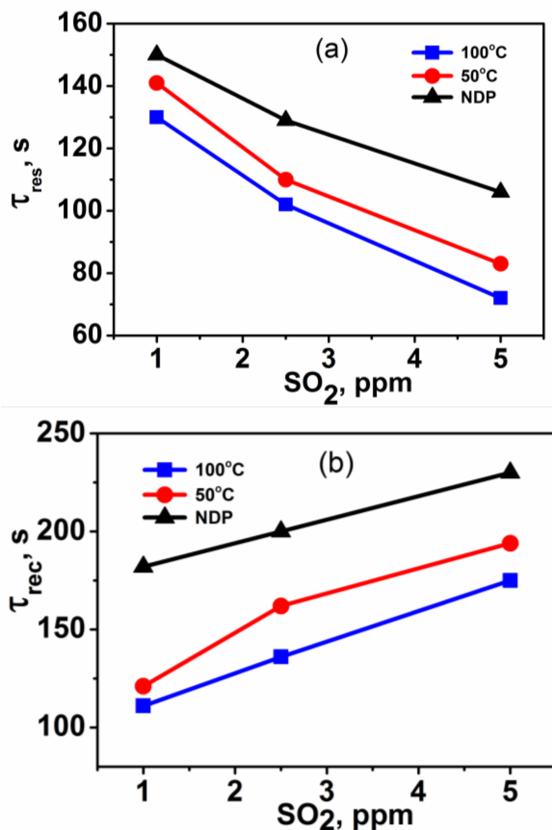
Hình 5 là kết quả tính toán độ đáp ứng với khí SO_2 của vật liệu. Có thể thấy rằng cảm biến đáp ứng ở tất cả các nồng độ và nhiệt độ khảo sát. Khi nhiệt độ giảm thì độ đáp ứng tăng, và đạt cao nhất khi cảm biến được đo ở nhiệt độ phòng (khoảng 1.1 lần tại 5 ppm khí SO_2). Độ đáp ứng là khá tuyến tính theo các nồng độ khí khác nhau ở các nhiệt độ khác nhau.

Thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến được chỉ ra ở Hình 6. Thời gian đáp ứng vào khoảng 150 đến 70 giây, trong khi thời gian hồi phục vào khoảng 110 đến 240 giây. Thời gian đáp ứng và hồi phục là khá ngắn khi so sánh với kết quả được báo cáo bởi nhóm tác giả Li và

các cộng sự về tổ hợp vật liệu rGO/SnO_2 cho cảm biến khí SO_2[18].



Hình 5. Độ đáp ứng của cảm biến tại các nhiệt độ thay đổi theo nồng độ khí SO_2



Hình 6. Thời gian đáp ứng (a) và thời gian hồi phục (b) của cảm biến tại các nhiệt độ.

Khả năng đáp ứng với khí SO_2 của vật liệu rGO/WO_3 ở nhiệt độ thấp tốt hơn ở nhiệt độ cao hơn, cùng với thời gian đáp ứng tương đối ngắn là do độ linh động điện tử rất cao của rGO ở nhiệt độ phòng, từ đó cải thiện độ dẫn của cảm biến khí [19].

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản chúng tôi đã tổng hợp thành công tổ hợp vật liệu rGO/WO_3. Vật liệu tạo ra có dạng thanh của vật liệu WO_3 tổ hợp với các tấm rGO mỏng. Chúng tôi cũng đã chế tạo cảm biến khí và khảo sát tính chất nhạy khí SO_2 trên cơ sở vật liệu chế tạo được. Kết quả cho thấy vật liệu có khả năng đáp ứng với khí SO_2 ngay tại nhiệt độ phòng ở nồng độ thấp (5 ppm) với thời gian đáp ứng ngắn (khoảng 150 giây tại 5 ppm SO_2). Nghiên cứu này cho thấy vật liệu rGO/WO_3 có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng cho cảm biến khí nhiệt độ phòng.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (Nafosted) trong đề tài mã số103.02-2017.15 và đề tài nghiên cứu khoa học của Trường Đại học Hoa Lư.

Tài liệu tham khảo

1. S. C. Lee, B. W. Hwang, S. J. Lee , H. Y. Choi, S. Y. Kim, S. Y. Jung, D. Ragupathy, D. D. Lee, J. C. Kim, Sens. Actuators B, 160, 1328 (2011).

2. S. Das, S. Chakraborty, O. Parkash, D. Kumar, S. Bandyopadhyay, S. K. Samudrala, A. Sen, H. S. Maiti, Talanta, 75 , 385 (2008).

3. Xiong, Y., Zhu, Z., Guo, T., Li, H., & Xue, Q, Journal of Hazardous Materials, 353, 290–299 (2018).

4. Poongodi, S., Kumar, P. S., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Meena, P., Masuda, Y., & Lee, C., Journal of Alloys and Compounds, 719, 71–81 (2017).

5. Xiao, B., Wang, D., Wang, F., Zhao, Q., Zhai, C., & Zhang, M., Ceramics International, 43, 8183–8189 (2017).

6. Jeong, H. Y., Lee, D.S., Choi, H. K., Lee, D. H., Kim, J.E., Lee, J. Y., Choi, S.Y., Applied Physics Letters, 96, 213105 (2010).

7. Singh, G., Choudhary, A., Haranath, D., Joshi, A. G., Singh, N., Singh, S., & Pasricha, R., Carbon, 50, 385–394 (2012).

8. Wang, T., Hao, J., Zheng, S., Sun, Q., Zhang, D., & Wang, Y, Nano Research, 11, 791–803 (2017).

9. Đ.Q. Đạt, N.Đ. Hòa, C.T. Quý, L.V Năng, C.M Hưng, N.V. Hiếu, Tạp chí khoa học và công nghệ các trường đại học kỹ thuật, 124, 68-71 (2018).

10. N. V. Duy, N. D. Hoa, N. T. Dat, D. T. T. Le, N. V. Hieu, Science Advanced Materials, 8, 524–533 (2016).

11. P. V. Tong, N. D. Hoa, V. Van Quang, N. Van Duy and N. Van Hieu, Sensors Actuators B Chem., 183, 372–380 (2013).

12. K. Zhang, Y. Zhang, S. Wang, Scientific Reports, 3, 3448 (2013).

13. Perfecto, T. M., Zito, C. A., & Volanti, D. P., RSC Advances, 6, 105171–105179 (2016).

14. Hajishafiee, H., Sangpour, P., & Tabrizi, N. S. Nano, 10, 1550072 (2015).

15. Ghann, W., Kang, H., Uddin, J., Chowdhury, F., Khondaker, S., Moniruzzaman, Rahman, Chem Engineering, 3, 7 (2019).

16. Thiyagarajan, K., Muralidharan, M., & Sivakumar, K. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 31, 117–125 (2017).

17. Stankova, M., Vilanova, X., Calderer, J., Llobet, E., Ivanov, P., Gracia, I., Correig, X., Sensors and Actuators B: Chemical, 102, 219–225 (2004).

18. Li, W., Guo, J., Cai, L., Qi, W., Sun, Y., Xu, J.-L., Ren, T. .Sensors and Actuators B: Chemical. (2019), Doi:10.1016/j.snb.2019.03.133

19. D. Sun, Y. Luo, M. Debliquy, C. Zhang, Beilstein J. Nanotechnol., 9, 2832–2844, (2018).

FACILE SYNTHESIS AND EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE ON OPTICAL AND PHOTOCATYTIC PROPERTIES OF TUNGSTEN OXIDE NANOPLATES

Nguyen Van Thai[1], Nguyen Tuan Son[2], Luu Thi Lan Anh[1], Pham Van Thang[1], Nguyen Huu Lam[1], Nguyen Cong Tu[1,*]

[1]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, No 1, Dai Co Viet street, Hanoi;
[2]Falculty of Basic Sciences, University of Transport and Communications, No 3 Cau Giay Street, Hanoi;

*Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn

Abstract

Tungsten oxide nanoplates are synthesized by acid precipitation method at room temperature for 48 hours. The tungsten oxide nanoplates are then annealed at different temperatures (400 and 500 °C) to get the stable monoclinic structure. The morphology and crystal structure are analyzed using field effect scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The optical property of samples is examined by diffuse reflectance. The degradation measurement of methylene blue under visible light source is used to evaluate the photocatalytic properties of tungsten oxide nanoplates. The result shows that the annealing temperature strongly affects the morphology of obtained nanoplate. At 500 °C, the annealed sample has monoclinic phase with high crystallinity, larger optical bandgap and low photocatalytic activity. At 400 °C, the annealed sample also has monoclinic phase, lower crystallinity, narrower optical bandgap and higher photocatalytic activity. The reason might be attributed to the melting and rounding of tungsten oxide nanoplate at high temperature (500 °C) which reduces the number of active site on the surface of nanoplate and the increment of optical bandgap with annealing temperature.

Keywords: tungsten oxide nanoplate, acid precipitation, optical bandgap, photocatalyst.

INTRODUCTION

Tungsten oxide (WO_3) is one of the most studied metal oxide semiconductors with the tunable optical bandgap in the range of visible region [1]. Tungsten oxide has been studied for various applications such as photocatalyst [2], smart window [3], lithium-ion battery [4] and gas sensor [5]. In recent years, many groups have dedicated endeavor to enhance the properties and widen the applicability of tungsten oxide: Zhang *et al.* manipulate the defects on the surface of WO_3 to enhance the visible light absorptivity [6], Poongodi *et al.* synthesizes thin films of hierarchical WO_3 nanoplate to enhance the electrochromic performance for smart windows [3], Hu *et al.* develop a facile method to synthesize WO_3 nanoplates for electrocatalytic synthesis hydrogen [7]… One of the main purposes of these efforts is to find a facile method to fabricate WO_3 nanostructure with the highly aimed properties.

In this work, we propose a simple process to prepare tungsten oxide nanoplate for photocatalytic application, in which we use acid precipitation method at room temperature (RT) to prepare tungstite nanoplates, then the stable monoclinic WO_3 nanoplate is obtained by annealing tungstite nanoplate at high temperature. The effect of annealing temperature on the morphology, optical and photocatalytic properties of samples will be discussed. To evaluate the photocatalytic property of sample, the degradation measurement of methylene blue (MB) under quasi-sun light source is used.

EXPERIMENTAL

Synthesis of samples

Tungsten oxide nanoplate was simply synthesized using an acid precipitation method by the following process: dissolving 8.25g of $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ in 25 ml of bi-distilled water at room temperature to obtain a transparent solution of Na_2WO_4; adding dropwise 45 mL of HCl (37% wt) into the above solution then stirring for 4h at RT; putting the stirred solution into a closed Teflon pot to carry out the acid precipitation process at RT for 48h; cleaning and filtering the obtained dark-yellow slurry after acid precipitation process several times with bi-distilled water and a filter paper; drying the cleaned slurry at 80 °C for 24h in ambient air and then grinding the dried powder using an agate mortar and pestle to obtain

tungsten oxide powder. The powder was then annealed at different temperatures (400 and 500 °C) for 3 hours to get the stable monoclinic WO_3 powder.

Analysis

Morphology of samples was studied by Field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL JSM-7600F). The structural parameters were extracted from the X-ray diffraction (XRD) data measured with X'pert Pro (PANalytical) MPD with a CuK-α radiation (λ = 1.54065 Å) at a scanning rate of 0.03°/2 s in the 2θ range of 20°–80°. The optical properties of samples were studied through diffuse reflectance spectra of samples was measured by JASCO V-750.

The photocatalytic activity of annealed samples was evaluated from the degradation of MB at RT. An aqueous solution of MB (10 ppm) was prepared in the reactor and was constantly stirred. Before the photocatalytic experiment, 0.02 g of catalyst was placed in 100 ml MB solution under magnetically stirring in the dark for 30 min to get an adsorption-desorption equilibrium state. The photocatalytic reaction was performed with a visible lamp (Compact 250W- Rang Dong, Viet Nam) as the visible light source under magnetic stirring at room temperature for 150 mins. During the photocatalytic reaction, after each given interval time, the absorbance of the testing solution was measured using a UV-VIS spectrometer (Varian 100). The degree of MB degradation was evaluated through Ct/C0 ratio which was extrapolated from the variation of intensity of the typical 664-nm peak in the absorbance spectra of MB as follows: Ct/C0 = It/I0, where Co (mg/L) is the initial concentration of MB; Ct (mg/L) is the concentration of MB at time t during the photocatalysis reaction; Io is the initial intensity of the 664-nm peak in absorbance spectra of MB; It is the intensity of the 664-nm peak in absorbance spectra of MB at time t.

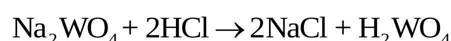
RESULTS AND DISCUSSION

SEM images and XRD analysis

Figure 1.a-c present the FESEM images of as-grown sample (Fig. 1.a), after annealed for 2 at 400 °C (Fig. 1.b) and at 500 °C (Fig. 1.c). The as-grown sample has nanoplate morphology with the mean surface of ~ 100 x 100 nm and thickness of ~ 40 nm. Sample annealed at 400 °C also has nanoplate morphology with the same-size surface but the smaller thickness of ~ 20 nm. After annealing at 500 °C, the morphology of sample changes dramatically with two morphologies: large thin nanoplate of the same size with the nanoplate obtained after annealing at 400 °C and small round and thick nanoplate with the size of approximately 60 x 60 x 30 nm. The second one is ascribed to the break of nanoplate and the shape-rounding caused by high anealing temperature.

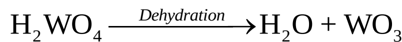
Figure 1.d manifests the XRD patterns of as-grown and annealed samples. XRD analysis shows that: as-grown sample is tungstite $WO_3.H_2O$ and has orthorhombic structure (ICCD card no 01-084-0886) with structural parameters of $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$, a = 5.249 Å, b = 10.711 Å, c = 5.133 Å, and mass density of ρ = 5.75 g/cm^3; sample annealed at 400 °C is tungsten trioxide (ICDD card no 01-072-0677) and has monoclinic structure with structural parameters of $\alpha = 90^o$, $\beta = 90.881^o$, $\gamma = 90^o$, a = 7.306 Å, b = 7.54 Å, c = 7.692 Å, and mass density of ρ = 7.27 g/cm^3; sample annealed at 500 °C is tungsten trioxide (ICDD card no 01-071-2141) and has monoclinic structure with structural parameters of $\alpha = 90^o$, $\beta = 90.91^o$, $\gamma = 90^o$, a = 7.297 Å, b = 7.539 Å, c = 7.688 Å, and mass density of ρ = 7.28 g/cm^3. These results reveal the transformation of crystal structure from unstable orthorhombic $WO_3.H_2O$ to stable monoclinic WO_3 [2] due to the dehydration which happens during the annealing process. This dehydration is the reason for the delamination of thick nanoplate $WO_3.H_2O$ (as-grown sample) to thinner nanoplate WO_3 (annealed at 400 °C). The change is also reported by Shankara *et al.* [8], Li *et al.* [9] and Ahmadi *et al.* [10].

The formation of nanoplate structure and the transformation from orthorhombic to monoclinic are explained in the following. In the beginning, the neutral tungstic acid was produced from the acidification of tungstate $(WO_4)^{2+}$:



$$Na_2WO_4 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2WO_4$$

H_2WO_4 molecule could be written as neutral molecule as $WO_3.H_2O$. In highly acidic environments, the concentration of ion H^+ was high and ion H^+ was highly active which quickly promoted the aggregation of $WO_3.H_2O$ to form $WO_3.H_2O$ nanoplate [16]. When annealing at high temperature (400 and 500 °C), the dehydration occurs as the following reaction:



$$H_2WO_4 \xrightarrow{Dehydration} H_2O + WO_3$$

This results in the delamination of $WO_3.H_2O$ nanoplate into thinner WO_3 nanoplate.

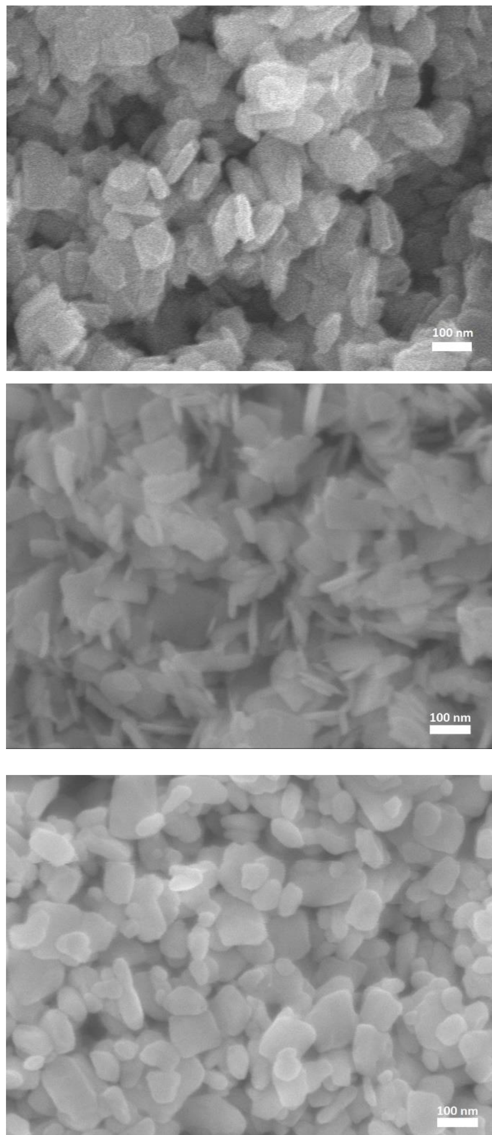


Figure 1: FESEM images of WO_3 nanoplates: (a) as-grown, (b) annealed at 400 ^oC for 2h, (c) annealed at 500 ^oC for 2h and (d) XRD patterns of all three samples.

Optical properties

The diffuse reflectance spectra of samples are shown in Fig.2.a. We see that the edge of diffuse reflectance spectra of samples is blue-shifted under the annealing process. The higher the annealing temperature, the further shift. The shift is assigned to the transformation from orthorhombic $WO_3.H_2O$ to monoclinic WO_3.

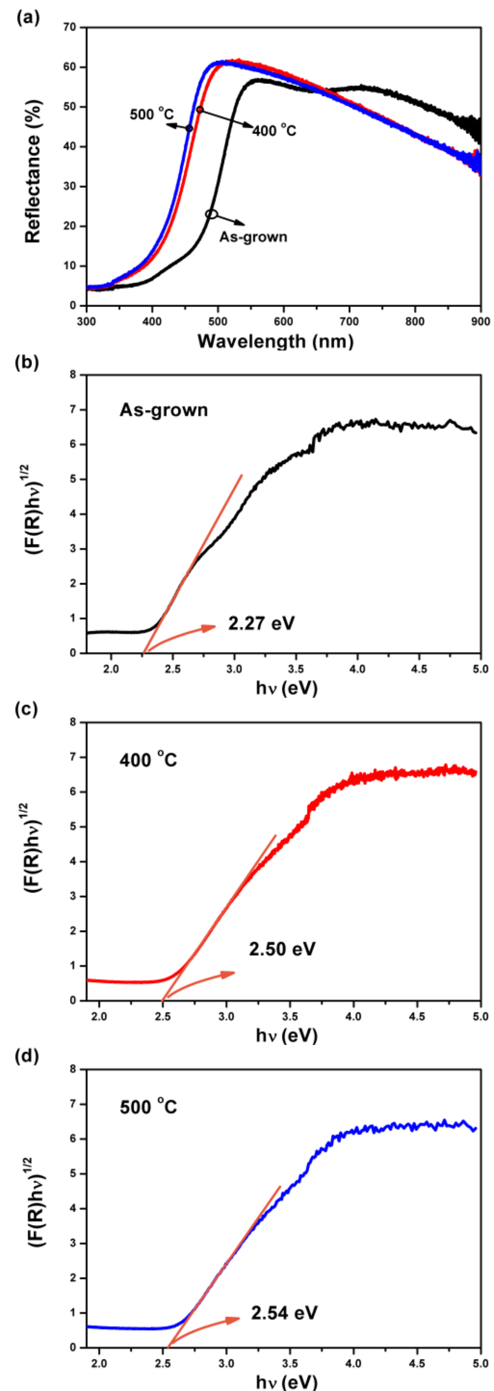


Figure 2: (a) Reflectance spectra of samples and plot of $[F(R)h\nu]^{1/2}$ vs. ($h\nu$) of (b) as-grown, (c) annealed at 400 ^oC, (d) annealed at 500 ^oC samples.

From the diffuse reflectance data, we use Kubelka-Munk method to extrapolate the optical bandgap of the samples. In the Kubelka-Munk method, the relation between the function of diffuse reflectance *F(R)* and the incident photon energy *hv* is expressed in the following equation:

$$\left[F(R)h\nu\right] = A\left(h\nu - E_g\right)^2$$

where F(R) is determined from diffuse reflectance R via the following formula: $F(R) = (1-R)^2/2R$; hν is the incident photon energy; A is an arbitrary coefficient; E_g is the optical band gap of sample [11]. Thus, the optical bandgap of $WO_3.H_2O$ and WO_3 can be evaluated from the plot $[F(R)h\nu]^{1/2}$ vs. (hν) Kubelka-Munk method (Figs.2.b-d). The extrapolated optical bandgap of as-grown, annealed at 400 and 500 °C are 2.27, 2.50 and 2.54 eV, respectively. All the values are in the visible range, but we note that the optical bandgap of annealing sample increases with the annealing temperature.

Photocatalytic properties

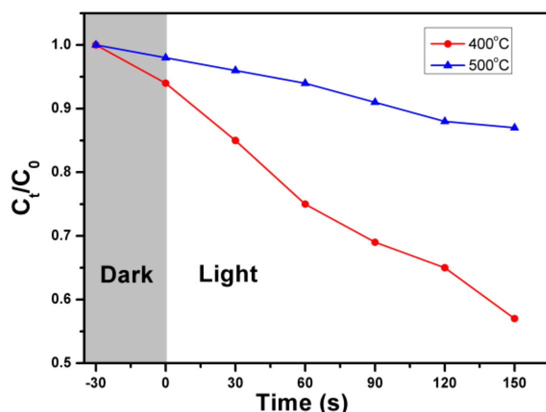


Figure 3: The evolution of MB concentration with the reaction time.

Figure 3 shows the time evolution of MB concentration with the reaction time: 30 mins under the darkness and 150 mins under quasi-sunlight radiation. Both annealed samples show the absorbability and photocatalytic activity to MB. The result clearly shows that sample annealed at 400 °C has higher absorptivity and show more active photocatalytic activity than sample annealed at 500 °C. The decrement of absorptivity and photocatalytic activity in higher annealing temperature are attributed to the larger optical bandgap and the rounding edge of samples. Larger optical band gap causes lower efficiency of visible light induced-electron emission. The rounder edge originated from the melting of WO_3 at high temperature results in the less active sites on the surface of WO_3.

CONCLUSION

Stable monoclinic WO_3 nanoplates were simply prepared by annealing tungstite ($WO_3.H_2O$) nanoplates which were obtained from facile one-step acid precipitation process at RT. The annealing temperature strongly affected morphology, optical and photocatalytic properties of WO_3 nanoplates. In two studied annealing temperatures (400 and 500 °C), WO_3 nanoplate had larger optical bandgap and lower photocatalytic activity with MB at the higher annealing temperature. Moreover, at high annealing temperature (higher than 500 °C), the morphology of WO_3 was dramatically changed with rounded edges. Based on these results, we chose the optimal annealing temperature was at 400 °C. This research showed a simple method to prepare WO_3 nanostructure which could be developed for WO_3-based in-situ hybrid materials.

Acknowledgement

This research was funded by the Hanoi University of Science and Technology under project number T2018-PC-126

References

1. M. Ahmadi and J.-F. Guinel, Acta Mater., vol. 69, pp. 203–209 (2014).
2. I. M. Szilágyi et al., J. Catal., vol. 294, pp. 119–127, (2012).
3. S. Poongodi et al., RSC Adv., vol. 5, no. 117, pp. 96416–96427 (2015).
4. S. Li et al., Sensors Actuators B. Chem., vol. 259, pp. 505–513 (2018).
5. D. Nguyen Dac, V. Dang Duc, and C. Nguyen Duc, Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol., vol. 6, pp. 035006–035011 (2015).
6. N. Zhang et al., J. Am. Chem. Soc, vol. 138, no. 28, pp. 8928–8935 (2016).
7. W.-H. Hu, G.-Q. Han, B. Dong, and C.-G. Liu, J. Nanaomater. 2015, 346086 (2015).
8. S. Shankara, Y. J. Kalanur, Y. Hwang, O. Chae, and J. Shim, J. Mater. Chem. A, vol. 1, p. 3479, (2013).
9. P. Li et al., Electrochim. Acta, vol. 192, pp. 148–157, (2016).
10. M. Ahmadi, S. Sahoo, R. Younesi, A. P. S. Gaur, R. S. Katiyar, and M. J. F. Guinel, J. Mater. Sci., vol. 49, pp. 5899–5909 (2014).
11. E. Safaei and S. Mohebbi, J. Mater. Chem. A, vol. 4, no. 10, pp. 3933–3946 (2016).

ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU SẮT ĐIỆN KHÔNG CHÌ $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA ƯỚT

Nguyễn Thị Minh Phương, Vũ Thu Hiền*

Viện Đào tạo quốc tế về Khoa học và Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: hienvt@itims.edu.vn

Tóm tắt:

Màng mỏng sắt điện không chì $Ba(Zr_{0,2}Ti_{0,8})O_3$ (BZT) được chế tạo bằng phương pháp lắng đọng hơi hóa học và kết tinh màng ở các nhiệt độ khác nhau. Các mẫu màng được khảo sát đặc trưng cấu trúc và hình thái học thông qua phổ nhiễu xạ tia X tăng cường (SXRD), phương pháp Rietveld, phổ tán xạ Raman và hiển vi điện tử quét SEM. Các mẫu SXRD và dữ liệu phân tích Rietveld chỉ ra rằng mẫu màng BZT có cấu trúc tứ giác. Trạng thái hóa học và thành phần hóa học của các màng được xác định bằng quang phổ quang điện tử tia X (XPS) gần bề mặt. Kết quả cho thấy Ba, Ti và Zr tồn tại chủ yếu ở dạng cấu trúc perovskite BZT. Tính chất điện của chúng được nghiên cứu bằng phép đo điện trở 4 mũi dò ở nhiệt độ phòng. Điện trở suất của các mẫu màng thu được cỡ $7,32 \times 10^8$ Ω.cm.

Từ khóa: Màng mỏng sắt điện không chì BZT, sol-gel, XRD năng lượng cao, cấu trúc tinh thể, tính chất điện.

GIỚI THIỆU

Màng mỏng Barium titanate $BaTiO_3$ (BT) gần đây thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Do sở hữu hằng số điện môi cao, tổn hao điện môi thấp, độ ổn định nhiệt tốt và đặc trưng tần số cao tốt, họ vật liệu này được dùng rộng rãi trong các ứng dụng như: tụ điện lưu trữ [1], bộ nhớ động ngẫu nhiên [2], và các thiết bị lò vi sóng có thể điều chỉnh điện môi [3,4]. Trong các thiết bị như vậy thường yêu cầu khả năng điều chỉnh hệ số điện môi cao trong phạm vi điện trường nhất định, tổn hao điện môi và dòng dò thấp. Vật liệu $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ tỏ ra là một lựa chọn có thể thay thế BT trong chế tạo hệ tụ này vì ion Zr^{4+} ổn định về mặt hóa học hơn Ti^{4+}. Bên cạnh đó, nhiệt độ chuyển pha sắt điện – thuận điện (nhiệt độ Curie T_C) trong vật liệu gốm BZT được cho là thay đổi đáng kể với hàm lượng nguyên tố Zr. Trong công trình nghiên cứu trước của chúng tôi [5], pha tạp Zr với hàm lượng 10 % mol (x = 0,1) cho thấy cấu trúc màng kết tinh tốt ở 650 ^oC với pha pervoskite chuẩn tứ giác. Mặc dù kết quả phân tích cấu trúc bằng phương pháp Rietveld cho thấy có sự xuất hiện vùng bất đối xứng tâm tăng lên do kết quả các nguyên tử Zr thay thế vị trí Ti và lệch khỏi tâm đối xứng, nhưng chúng tôi không quan sát thấy hiện tượng chuyển pha, dẫn tới thay đổi tăng cường tính chất sắt điện của màng. Do đó, để tiếp tục tìm hiểu sâu hơn về ảnh hưởng hàm lượng tạp đến cấu trúc và tính chất điện của họ vật liệu sắt điện không chì, chúng tôi đã chọn $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (x = 0,2; BZT) là hệ vật liệu điện môi cơ bản trong nghiên cứu này. Ảnh hưởng của việc đưa thêm phụ gia và kết hợp với quy trình xử lý nhiệt đến việc tăng mật độ kết khối và đồng nhất trong màng cũng được xem xét.

THỰC NGHIỆM

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày một nghiên cứu hệ thống để chế tạo và khảo sát tính chất điện môi, sắt điện của màng BZT được lắng đọng trên đế điện cực Pt bằng kỹ thuật sol-gel. Chi tiết về chế tạo tiền chất sol và quy trình chế tạo màng mỏng đã được trình bày trong báo cáo trước [5]. Để tăng độ bền sol và giảm thiểu nứt gãy trong quá trình tạo màng hai chất phụ gia là Acetyl aceton ($CH_3COCH_2COCH_3$) và formamide ($CHO\text{-}NH_2$) cũng được thêm vào tiền chất sol. Màng BZT sau quá trình lắng đọng được ủ nhiệt ở 650 ^oC trong không khí trong 30 phút để loại bỏ hoàn toàn các hợp chất hữu cơ và kết tinh pha pervoskite. Độ dày cuối cùng của màng đạt được khoảng 400 nm cho 10 lớp quay phủ. Đặc trưng cấu trúc tinh thể của màng được khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X tăng cường SXRD. Các thí nghiệm phổ hấp thụ tia X được thực hiện tại Beamline 1.1, Viện Nghiên cứu Ánh sáng Synchrotron, Thái Lan. Sự hấp thụ tia X hệ số được đo ở chế độ truyền qua với năng lượng chùm photon tới E trong khoảng (17,8 ÷ 19,5 keV), sử dụng bộ lọc đơn sắc đơn tinh thể Si (220). Các mẫu khảo sát là các viên làm từ bột $BaTi_{0.8}Zr_{0.2}O_3$ được nghiền tương đối mịn. Dữ liệu SXRD được thu thập ở nhiệt độ phòng cho tất cả các mẫu.

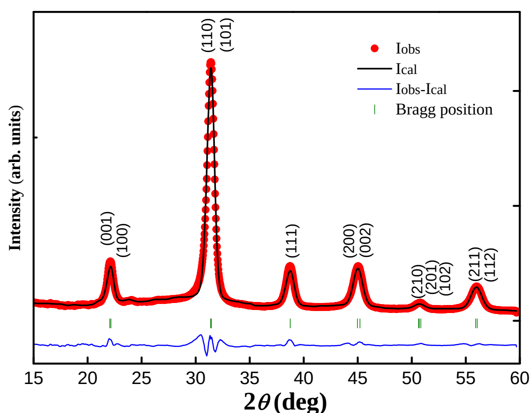
Thành phần và trạng thái hóa trị của các nguyên tố trong màng được đánh giá bằng phổ XPS

(XPS-K-alpha, ThermoScientific, Mỹ) trong môi trường khí trơ Argon, nguồn năng lượng Al- K_α (1486,6 eV). Đỉnh phổ C 1s tại năng lượng liên kết 284,5 eV được sử dụng như là đỉnh tham chiếu chuẩn.

Phổ tán xạ Raman của mẫu màng BZT trên đế điện cực Pt được thực hiện trên hệ đo DXRxi (Raman Spectrometer, Thermoscienctific, Mỹ). Độ phân giải quang phổ là 3 cm^{-1}, sử dụng nguồn sáng laze kích thích bước sóng 780 nm. Công suất tia laze nằm trong giới hạn từ 15 đến 20 mW.

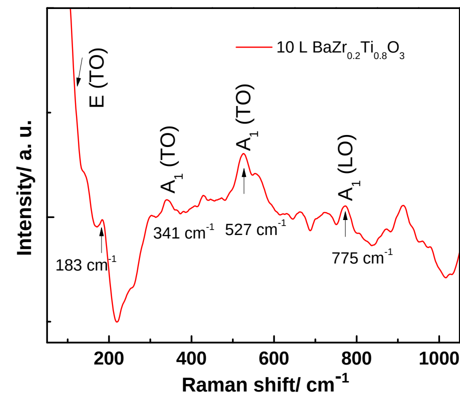
Để đo các tính chất điện của màng, các điện cực trên Pt với diện tích khác nhau từ 3600 đến 40000 μm^2 được lắng đọng trên màng BZT bằng phương pháp phún xạ dc. Đặc trưng dòng dò của màng được khảo sát sử dụng hệ Keithley 4200-SCS, Mỹ. Điện trở/điện trở suất bề mặt của màng chế tạo được đo bằng phương pháp bốn mũi dò trên hệ Lucas signatone, tại PTN Quang điện tử, Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



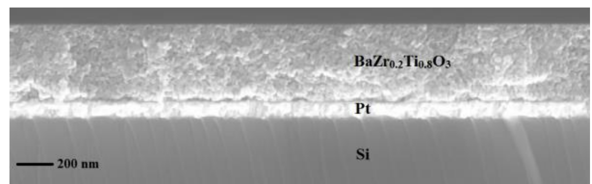
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ SXRD của bột BZT ủ kết tinh ở 650 °C.

Kết quả nhiễu xạ synchrotron của mẫu gel bột BZT ủ kết tinh ở 650 °C được trình bày trong hình 1. Giản đồ nhiễu xạ cho thấy độ kết tinh của mẫu rất tốt với cấu trúc pervoskite đơn pha đa tinh thể. Do đó các mẫu màng mòng BZT đều lựa chọn ủ kết tinh tại nhiệt độ nung ủ này. Sau khi phân tích kỹ lưỡng vị trí các đỉnh nhiễu xạ Bragg và so sánh với kết quả phân tích Rietveld cho thấy mẫu tinh thể BZT có cấu trúc tinh thể phù hợp nhất với mô hình tứ giác (nhóm không gian *Pmm4*) với các nguyên tử Ba ở vị trí 1a (0, 0, 0), Ti ở vị trí 1b (1/2, 1/2, z), O ở vị trí 1b (1/2, 1/2, -0.0153) và 2c (1/2, 0, 0.513). Để đánh giá thêm về cấu trúc pha tứ giác của màng BZT lắng đọng từ gel chúng tôi khảo sát phổ Raman của mẫu màng.



Hình 2: Phổ Raman của màng mỏng BZT khảo sát ở nhiệt độ phòng

Hình 2 minh họa phổ Raman của màng BZT phủ 10 lớp trên đế Pt đo ở nhiệt độ phòng. Kết quả thu được một lần nữa cho thấy bằng chứng về bản chất của cấu trúc pervoskite đa tinh thể. Để phân tích và đánh giá kết quả này chúng tôi tham khảo trên cơ sở vật liệu sắt điện cấu trúc tứ giác $BaTiO_3$ (BT) tinh khiết do mode tán xạ Raman đều đến từ dao động đối xứng/bất đối xứng của ion Ti^{4+} trong hốc bát diện TiO_6 [6]. Đối với họ vật liệu này, các đỉnh phổ Raman xuất hiện ở số sóng 175 cm^{-1} [A_1(TO)/E_1(LO)], 310 cm^{-1} [B_1 + E(LO) +TO], và 715 cm^{-1} [A_1(LO)/E(LO)] như được chú thích trên hình được cho là đặc trưng chính của cấu trúc tứ giác. Tuy nhiên, cần lưu ý một số điểm khác biệt giữa phổ Raman của mẫu màng mỏng so với mẫu khối và đơn tinh thể: *(i)* cường độ và phổ nền ở vùng số sóng thấp cao hơn đối với mẫu màng mỏng; *(ii)* độ rộng đỉnh phổ lớn hơn và *(iii)* vị trí cực đại của đỉnh phổ trong màng mỏng thường cho giá trị khác nhau (bị dịch về vùng số sóng cao hơn hoặc thấp hơn tùy thuộc vào ứng suất tồn tại trong màng).

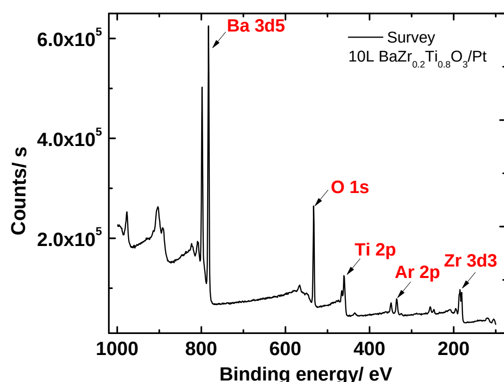


Hình 3: Hình ảnh hiển vi điện tử quét bề mặt cắt màng BZT.

Ion Zr^{4+} thay thế vị trí nguyên tố Ti cho thấy một số điểm thú vị sau. Phổ thu được tương đối giống với màng BT và BZT đã công bố [7–9]. Tất cả các đỉnh phổ đặc trưng đều dịch về vùng số sóng cao. Xuất hiện thêm hai đỉnh phổ ở số sóng 428 và 663 cm^{-1}.

Điều này cho thấy màng BZT vẫn duy trì pha trật tự sắt điện của cấu trúc tứ giác còn lại từ BT ban đầu; pha tạp 20 % mol Zr đã làm cho cấu trúc kém trật tự hơn do sự xuất hiện biến dạng cục bộ ZrO_6; hiệu ứng giam cầm phonon do tồn tại ứng suất (hệ số giãn nở nhiệt của màng và đế điện cực khác nhau) và kích thước hạt khác nhau được cho là đóng góp chính đến việc mở rộng và dịch chuyển mode Raman.

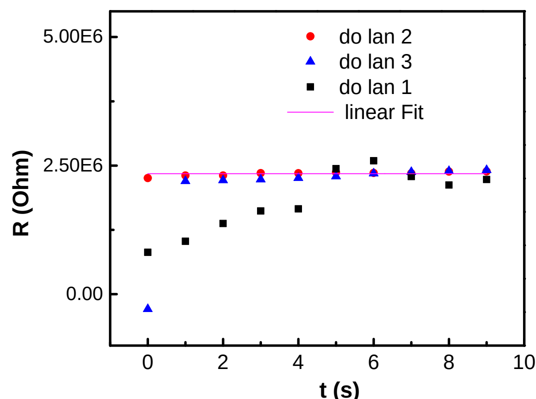
Cấu trúc vi mô của màng mỏng BZT được trình bày trên Hình 3. Màng mỏng BZT cho bề mặt nhẵn phẳng và bề mặt tiếp xúc với đế điện cực Pt rõ nét với bề dày xấp xỉ 400 nm. Chúng tôi cũng không quan sát thấy hiện tượng kết đám trên bề mặt màng như trong nghiên cứu trước. Việc đưa thêm phụ gia acetylaceton và formamide đã cải thiện đáng kể độ bền của sol hiện tượng kết đám và sự nứt gãy của màng trong quá trình xử lý nhiệt.



Hình 4: Phổ XPS quét rộng của màng mỏng Ba $(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ trên đế $Pt/Ti/SiO_2/Si$ sau khi ủ kết tinh ở 650 ^oC/30 phút trong không khí.

Thành phần hóa học của màng BZT kết tinh ở 650 ^oC được trình bày trên Hình 4. Một đỉnh kép trong phổ XPS tương ứng với Ba 3d. Các đỉnh Ba 3d5/2 và Ba 3d3/2 tách ra ở 780 và 795 eV. Khoảng cách giữa chúng là 15 eV. Khoảng cách này phù hợp với đặc tính của Ba^{2+} trong $BaTiO_3$ (779,4 và 794,7 eV) [10]. Tuy nhiên, hai đỉnh của Ba 3d trong BZT bị dịch chuyển một chút sang dải năng lượng thấp hơn so với BT và, Ba 3d3/2 xuất hiện tương đối rộng và không đối xứng. Phổ XPS của đỉnh Zr 3d (xem Hình 4) cũng thể hiện cấu trúc kép và phân chia rõ ràng giữa Zr 3d5/2 và Zr 3d3/2. Các đỉnh phù hợp với năng lượng liên kết tương ứng của Zr^{4+} với Zr 3d5/2 và Zr 3d3/2 lần lượt là 182 và 184 eV. Đặc trưng đỉnh phổ của Ti^{4+} và O^{2-} cũng được quan sát thấy trên giản đồ XPS và xác nhận sự có mặt của chúng trong thành phần màng. Năng lượng liên kết chúng lần lượt là 455,5 và 460 eV với Ti 2p và 531,5 eV đối với O 1s.

Để đánh giá nhanh tính chất điện của mẫu chế tạo chúng tôi kiểm tra điện trở của màng BZT bằng phương pháp 4 mũi dò. Chiều dày màng BZT cỡ 320 nm (8 lớp) phủ trên đế điện cực Pt với diện tích 1×1 cm^2. Điện trở màng được đo tại tâm để tránh hiệu ứng biên và phép đo được lặp lại ba lần tại nhiệt độ phòng. Mỗi chu kỳ đo 10 giây cho kết quả 10 giá trị điện trở.



Hình 5: Điện trở bề mặt màng BZT dày 320 nm tại nhiệt độ phòng.

Hình 5 minh họa kết quả khảo sát điện trở bề mặt màng BZT dày 320 nm. Chúng ta có thể thấy rằng, điện trở bề mặt màng trong 3 lần đo cho kết quả hội tụ. Sử dụng hàm toán học tuyến tính (đường màu tím) cho kết quả giá trị điện trở $R = 2,34 \times 10^6$ Ω, tương ứng với điện trở suất thu được đối với mẫu màng khoảng $\rho \approx 7,32 \times 10^8$ Ω.cm. Các giá trị này (R và ρ) phù hợp với một số công bố trong các tài liệu về vật liệu điện môi [11].

KẾT LUẬN

Màng mỏng sắt điện $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ (BZT) đã được chế tạo thành công trên đế điện cực $Pt/Ti/SiO_2/Si$ bằng phương pháp hóa ướt đơn giản. Việc đưa thêm hoạt chất phụ gia vào thành phần sol giúp cải thiện đáng kể tình trạng kết đám và nứt gãy của màng. Kết quả phân tích cấu trúc cho thấy gel bột và màng BZT kết tinh tốt ở nhiệt độ 650 ^oC với cấu trúc tinh thể là pha tứ giác. Mặc dù không quan sát thấy hiện tượng chuyển pha cấu trúc khi pha tạp 20% mol Zr nhưng ion Zr^{4+} thay thế vị trí Ti^{4+} đã làm tăng biến dạng cấu trúc tinh thể. Kết quả phân tích XPS cho thấy các nguyên tố Ba, Ti và Zr tồn tại trong màng ở dạng cấu trúc pervoskite. Điện trở bề mặt màng nằm trong dải vật liệu điện môi với $\rho \approx 10^8$ Ω.cm.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính từ đề tài Quỹ Nafosted, mã số 103.02-2017.14. Tập thể tác giả xin cảm ơn TS. Nguyễn Quang Long, ThS. Nguyễn Tài đã giúp thảo luận về phép đo XPS và SEM.

Tài liệu tham khảo

1. G.J. Reynolds, M. Kratzer, M. Dubs, H. Felzer, R. Mamazza, Materials (Basel). 5, 644–660 (2012).

2. J.F. Scott, Annu. Rev. Mater. Sci. 28, 79–100 (1998).

3. A. Tombak, S. Member, J. Maria, F. Ayguavives, Z. Jin, S. Member, et al., IEEE Microw. Wirel. Compon. Lett. 12, 3–5 (2002).

4. P.C. Joshi, M.W. Cole, Appl. Phys. Lett. 77, 289–291 (2000).

5. T.H. Vu, T.L. To, D.M. Nguyen, N.H. Vu, SPMS Conf. 2, 523–526 (2017).

6. S. Gupta, J. Raman Spectrosc. 33, 42–49 (2002).

7. N.K. Karan, R.S. Katiyar, T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, J. Raman Spectrosc. 40, 370–375 (2009).

8. F.M. Pontes, M.T. Escote, C.C. Escudeiro, E.R. Leite, E. Longo, A.J. Chiquito, et al.,. Appl. Phys. 96, 4386 (2004).

9. G. Philippot, M. Albino, U. Chung, M. Josse, C. Elissalde, M. Maglione, et al., MATER Des. 86, 354–360 (2015).

10. M.E. Pilleux, V.M. Fuenzalida, J. Appl. Phys. 74, 4664 (1993).

11. D.A. Darbyshire, Development of Lead-Free Thin-Film Dielectrics for Capacitor Applications, Thesis, School of Applied Sciences Microsystems and Nanotechnology Centre, Cranfield University, 137-138 (2011).

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU MoS_2 BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC

Đặng Thị Thúy Ngân[1] , Đinh Văn Tuấn[1,2], Nguyễn Thị Thuỷ[2], Nguyễn Thị Nguyệt[1,4], Vũ Văn Thứ[3], Dương Anh Tuấn[5], Phạm Hùng Vượng[1], Phương Đình Tâm[5*]

[1] Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, số 40 Tạ Quang Bửu, Hai Bà Trưng, Hà Nội

[2] Khoa Điện tử Viễn Thông, Trường Đại học Điện lực, 235 Hoàng Quốc Việt, Từ Liêm, Hà Nội

[3] Khoa Bảo hộ lao động, Trường Đại học Công Đoàn, 169 Tây Sơ, Đống Đa, Hà Nội

[4] Khoa Công nghệ hóa học và môi trường, Trường Đại học Sư phạm Kỹ Thuật Hưng Yên, Dân Tiến, Khoái Châu, Hưng Yên

[5] Khoa Khoa học và kỹ thuật Vật liệu, Trường Đại học PHENIKAA, Tố Hữu, Yên nghĩa, Hà Đông, Hà Nội

*Email: dangthithuynganhh@gmail.com

Tóm tắt:

Bài báo này nghiên cứu tổng hợp vật liệu MoS_2 bằng phương pháp hoá học. Cấu trúc, tính chất của vật liệu đã được nghiên cứu bằng phổ nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM), phổ Raman. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp vật liệu như nhiệt độ ủ, thời gian ủ, tỷ lệ tiền chất cũng được khảo sát trong nghiên cứu này. Kết quả đã chỉ ra cho thấy MoS_2 được tổng hợp ở nhiệt độ 700^0C, thời gian 1,5h với tỉ lệ tiền chất ban đầu AMT: Na_2S=1:3. Với kết quả đạt được, trong giai đoạn tiếp theo, vật liệu đã tổng hợp sẽ được ứng dụng cho phát triển cảm biến sinh học để phát hiện nồng độ glucose.

Từ khóa: MoS_2, phương pháp hóa học, cảm biến sinh học, glucose, enzyme

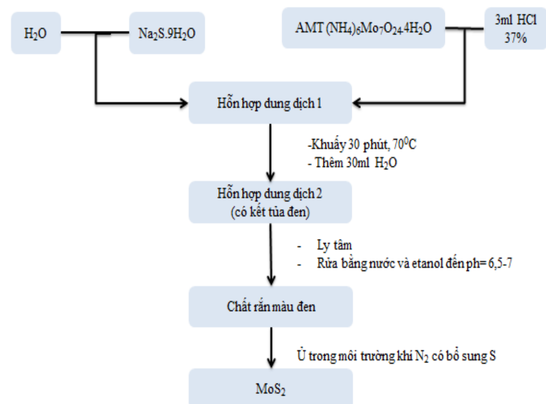
GIỚI THIỆU

Trong suốt thế kỉ XX, cộng đồng khoa học thế giới đều kết luận rằng vật liệu có cấu trúc hai chiều (2D) không tồn tại ở bất kì nhiệt độ nào vì các vật liệu này được cho là không ổn định về nhiệt động. Tuy nhiên, đến năm 2004, Novoselov và Geim sử dụng băng keo tách thành công các lớp graphene từ graphite đã thay đổi hoàn toàn nhận thức của các nhà khoa học về vật liệu 2D và mở ra một cuộc cách mạng về khoa học vật liệu trên toàn thế giới [1]. Mặc dù graphene có nhiều đặc tính ưu việt như có tính dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, độ linh động điện tử cao khoảng 10000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ nhưng trong cấu trúc điện tử không có khoảng cách vùng cấm đã làm giới hạn đi những ứng dụng của graphene trong các thiết bị điện tử nano. Việc thay đổi cấu trúc vùng cấm nội tại của graphen đòi hỏi quy trình phức tạp và điều kiện khắt khe. Do đó đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu về các vật liệu có cấu trúc giống graphene, mang lại nhiều lựa chọn hơn để khám phá và nghiên cứu cho các ứng dụng khác nhau. Vật liệu nano 2D mà đại diện là nhóm các kim loại chuyển tiếp dichalogenides (TMDCs) (có công thức tổng quát chung là MX_2 trong đó M là kim loại chuyển tiếp từ nhóm IV B đến nhóm IB) và X là chalcogen) đã thể hiện các đặc tính vật lý và hóa học thú vị phụ thuộc vào thành phần và độ dày lớp khác nhau, từ chất bán dẫn đến kim loại và chất siêu dẫn [1]. Quá trình pha trộn với một số hợp chất khác dẫn đến sự thay đổi mật độ điện tử hoặc xen kẽ các phân tử, nguyên tử và các ion vào các lớp Van der Waals dựa trên cơ sở các hiệu ứng kích thước lượng tử, hiệu ứng trường. MoS_2 là một trong các TMDCs điển hình ổn định sở hữu một vùng cấm xiên có bề rộng 1.2 eV khi ở dạng khối và vùng cấm thẳng có bề rộng 1.8 eV khi ở dạng đơn lớp [3]. MoS_2 thể hiện các đặc tính điện tử, quang học và xúc tác tốt. Nó sẽ bổ sung hoặc thậm chí vượt qua graphene (có vùng cấm xiên – indirect band gap) trong các lĩnh vực điện tử và quang điện tử, như các transistor hiệu ứng trường (FETs), phototransistors, mạch logic,… đặc biệt là trong cảm biến sinh học. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng, có thể cải thiện hiệu suất của cảm biến trên cơ sở vật liệu MoS_2 bằng cách kết hợp MoS_2 với các kim loại quý, polyme dẫn, các oxit bán dẫn. Khi đó, khả năng chuyển điện tích giữa điện cực và dung dịch điện phân được cải thiện, đồng thời hạ được thế ôxi hoá - khử, dẫn đến độ nhạy của cảm biến sẽ được tăng lên. Tuy nhiên, đến nay những ứng dụng của vật liệu lai này cho cảm biến sinh học điện hoá vẫn chưa được

nghiên cứu nhiều. Trong nghiên cứu này, chung tôi đã tiến hành nghiên cứu chế tạo MoS_2 bằng phương pháp hóa học nhằm ứng dụng cho chế tạo cảm biến sinh học.

THỰC NGHIỆM

MoS_2 được chế tạo theo phương pháp hóa học sử dụng các tiền chất là muối amoni molybdat AMT ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$), Na_2S, bột S, dung dịch HCl 37%. Quy trình chế tạo được thể hiện chi tiết ở hình 1.



Hình 1: Quy trình sơ đồ chế tạo MoS_2 bằng phương pháp hóa học.

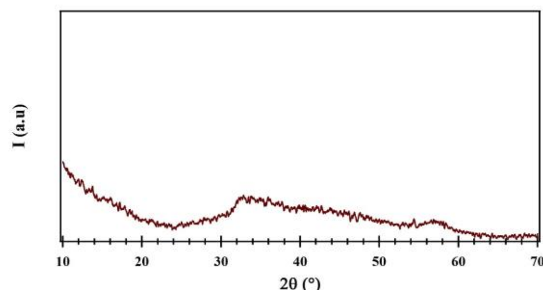
Cụ thể: Các muối $Na_2S.9H_2O$ và AMT được cân theo các tỉ lệ đã tính toán trước. $Na_2S.9H_2O$ được cho vào cốc thủy tinh cùng nước khử ion, khuấy bằng máy khuấy từ trong vòng 15 phút tạo dung dịch trong suốt. Tiếp theo, nhỏ 3ml dung dịch HCl 37% vào cốc thủy tinh đựng sẵn AMT, khuấy 20 phút ở nhiệt độ 70^0C cho tan hoàn toàn. Nhỏ từ từ dung dịch $Na_2S.9H_2O$ vào dung dịch AMT, ngay lập tức thấy dung dịch chuyển màu vàng và dần dần chuyển sang nâu đen, xuất hiện kết tủa. Tiếp tục khuấy hỗn hợp 30 phút, giữ nhiệt độ phản ứng trong suốt quá trình thí nghiệm ở 70^0C. Sau khi phản ứng kết thúc, thêm 30ml nước khử ion để giảm nhiệt độ phản ứng. Khi hỗn hợp sản phẩm đạt đến nhiệt độ phòng, tiến hành ly tâm để thu chất rắn màu đen, rửa nhiều lần với nước để ion hóa, ancol và axeton đến khi đạt pH=6,5-7. Chất rắn sau khi rửa được làm khô ở 60^0C trong vòng 3h sau đó tiến hành ủ trong khí Nito có bổ sung S với tỉ lệ khối lượng, thời gian và nhiệt độ khác nhau để thu được MoS_2. Cuối cùng, tác giả khảo sát hình thái và cấu trúc của vật liệu bằng các phép đo XRD, SEM, Raman.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành khảo sát và đánh giá sự ảnh hưởng của các thông số chế tạo đến hình thái cấu trúc và tính chất cấu trúc của vật liệu MoS_2 được tổng hợp bằng phương pháp hóa học.

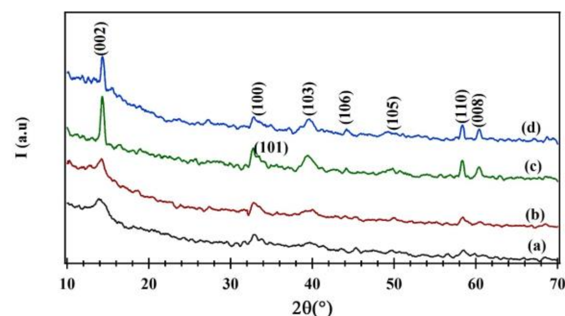
Ảnh hưởng của nhiệt độ ủ

Để nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu trúc tinh thể của vật liệu, chúng tôi đã sử dụng phổ nhiễu xạ tia X như được mô tả trong hình 2.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu bằng phương pháp hóa học từ AMT và Na_2S khi chưa ủ nhiệt.

Quan sát phổ nhiễu xạ tia X trên hình 2 có thể thấy, không có xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng của tinh thể MoS_2. Như vậy, vật liệu được tổng hợp có thể là MoS_2 dạng vô định hình hoặc một sản phẩm trung gian nào đó của loại vật liệu này. Tiếp theo, vật liệu đã được tiến hành ủ nhiệt ở các nhiệt độ 300, 500, 700 và 900^oC. Kết quả phổ nhiễu xạ tia X được trình bày trong hình 3.

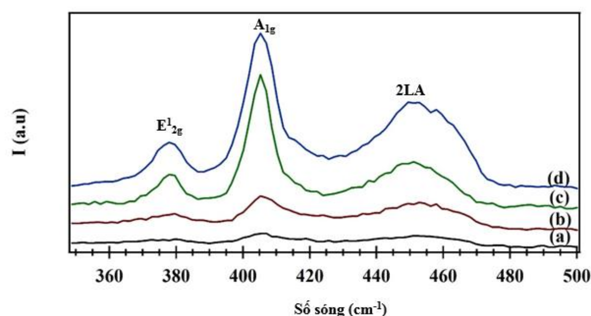


Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X các mẫu MoS_2 theo nhiệt độ ủ khác nhau (a): 300^oC, (b): 500^oC, (c): 700^oC và (d): 900^oC

Như được mô tả trong hình 3 có thể thấy rằng, đã có sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của tinh thể 2H – MoS_2 (phổ chuẩn mang mã số 96– 900– 9145) tại các mặt (002), (100), (101), (103), (106), (105), (110), (008) tương ứng các góc 2θ là 14,380; 32,76; 33,39; 39,52; 49,81;

44,03; 58,34; 60,29. Ở nhiệt độ 300^{o}C và 500^{o}C, cường độ nhiễu xạ của mặt (100) tương ứng với góc 2θ=14,38 có cường độ yếu, đỉnh phổ rộng. Khi nâng nhiệt độ ủ lên 700^{o}C và 900^{o}C, đỉnh phổ đặc trưng tại mặt (002) có cường độ cao, đỉnh phổ hẹp, trong đó ở 700^{o}C các đỉnh có cường độ cao hơn.

Để khẳng định thêm về thành phần pha tinh thể của MoS_2, nhóm tác giả đã tiến hành đo phổ Raman (hình 4).

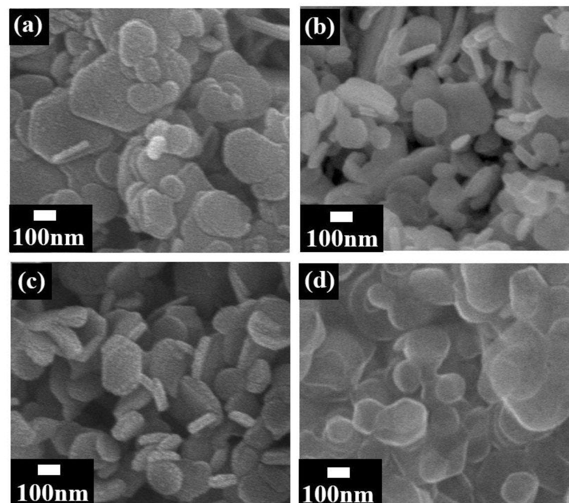


Hình 4: Phổ Raman các mẫu flake-MoS_2 theo các nhiệt độ ủ khác nhau (a): 300^{o}C, (b): 500^{o}C, (c): 700^{o}C, (d): 900^{o}C.

Kết quả được chỉ ra trong hình 4 cho thấy, cả 4 mẫu đều có sự xuất hiện của hai mode dao động đặc trưng E^1_{2g} và A_{1g} của vật liệu MoS_2, có đỉnh nằm ở khoảng vị trí 379 cm^{-1} và 406 cm^{-1} tương ứng. Tuy nhiên vật liệu MoS_2 đã được ủ ở 300^{o}C cường độ rất yếu, các mode dao động đều không rõ ràng. Khi tăng nhiệt độ ủ lên 500^{o}C, vật liệu đã xuất hiện mode dao động A_{1g} tương đối rõ. Mẫu vật liệu MoS_2 được chế tạo sau khi ủ ở 700 và 900^{o}C có các mode dao động đặc trưng với cường độ lớn hơn. Điều này được giải thích là do MoS_2 tinh thể hóa tốt nhất là ở nhiệt độ 700^{o}C, phù hợp với kết quả đo XRD. Giá trị khoảng cách giữa hai đỉnh của hai mode dao động (Δ) ở 4 chế độ nhiệt độ được xác định khoảng 25,61 cm^{-1}. Lý do có sự dịch chuyển nhẹ bước sóng của mode dao động E^1_{2g} là 379 cm^{-1} có thể bị ảnh hưởng bởi nguồn laser [4]. Ngoài ra có thể thấy mode dao động 2LA (M) trên phổ của mẫu b, c, d tại 460cm^{-1} được cho là quá trình bậc hai liên quan đến các dao động của phonon âm dọc tại điểm M [5].

Các mẫu thí nghiệm cũng đã được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (FE-SEM) để xác định hình thái của vật liệu đã chế tạo được theo các điều kiện nhiệt độ khảo sát (hình 5).

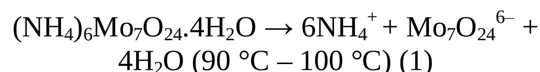
Từ ảnh FE-SEM trên hình 5 cho thấy, khi nhiệt độ ủ là 300^{o}C và 500^{o}C, các flake (vảy) MoS_2 có kích thước không đồng đều với các hình dạng khác nhau có đường kính khoảng từ 50 nm đến 200 nm, bề dày khoảng 5 nm. Ở nhiệt độ 700^{o}C, MoS_2 có xu hướng tạo thành các đĩa lục giác tương đối đồng đều dày 5 nm, đường kính khoảng 100 nm. Tại 900^{o}C, ta thấy vật liệu có kích thước không đồng đều và bị kết đám. Điều này được giải thích là khi nhiệt độ tăng, độ kết tinh của vật liệu tăng khi nhiệt độ là 900^{o}C, cấu trúc hình thái của MoS_2 bị phá vỡ [6].



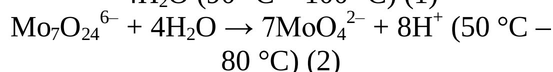
Hình 5: Ảnh FE_SEM của vật liệu flake-MoS_2 theo nhiệt độ (a): 300^{o}C, (b): 500^{o}C, (c): 700^{o}C, (d): 900^{o}C

Dựa vào các kết quả trên, ta thấy ở nhiệt độ 700^{o}C, chất lượng tinh thể MoS_2 thu được là tốt nhất trong điều kiện nhiệt độ khảo sát. Cơ chế của phản ứng được giải thích như sau:

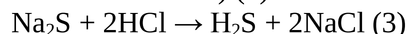
Trong giai đoạn đầu, phản ứng hóa học được thực hiện để tạo nên tiền chất $(NH_4)_2MoS_4$ với điều kiện nhiệt độ và thứ tự như phương trình 1 – 4:



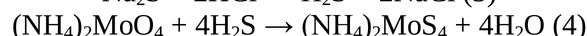
$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O \rightarrow 6NH_4^+ + Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O \ (90\ °C – 100\ °C) \ (1)$$



$$Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O \rightarrow 7MoO_4^{2-} + 8H^+ \ (50\ °C – 80\ °C) \ (2)$$

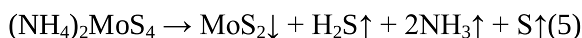


$$Na_2S + 2HCl \rightarrow H_2S + 2NaCl \ (3)$$



$$(NH_4)_2MoO_4 + 4H_2S \rightarrow (NH_4)_2MoS_4 + 4H_2O \ (4)$$

Sau phản ứng (4), sản phẩm thu được bao gồm chất lắng là $(NH_4)_2MoS_4$ và phần dung dịch lỏng (H_2O, HCl dư, NaCl, H_2S…) [7]. Tiền chất $(NH_4)_2MoS_4$ được lọc rửa nhiều lần bằng nước khử ion, etanol nhằm loại bỏ hoàn toàn tạp chất. Mẫu bột màu đen khô được tinh thể hóa tạo tinh thể MoS_2 bổ sung thêm lưu huỳnh để hoàn thiện cấu trúc tinh thể với môi trường khí Nitơ theo phương trình (5) [7].

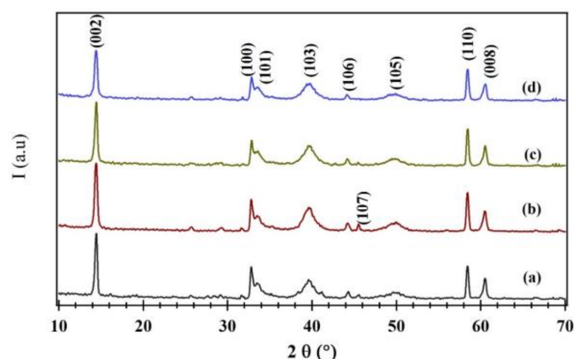


$(NH_4)_2MoS_4 \rightarrow MoS_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NH_3\uparrow + S\uparrow$(5)

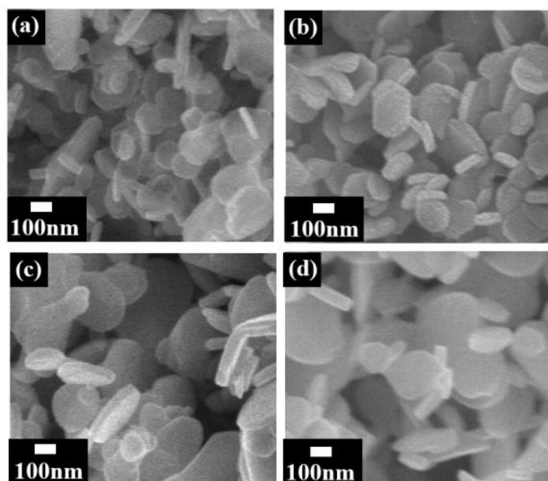
Như vậy, điều kiện tối ưu về nhiệt độ để chế tạo MoS_2 theo phương pháp hóa học là 700^{o}C được sử dụng cho các khảo sát tiếp theo.

Ảnh hưởng của tỉ lệ tiền chất

Phổ nhiễu xạ thu được cho thấy cả 4 mẫu sản phẩm đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của thể 2H – MoS_2 (phổ chuẩn mang mã số 96–900– 9145), đặc biệt là vị trí tại 2θ=14,38 tương ứng với mặt (002). Khi tỉ lệ AMT: Na_2S là 1:1 (hình 6 a) và 1:3 (hình 6b) có xuất hiện đỉnh phổ tại vị trí 2θ=49,81 ứng với mặt (107). Mẫu MoS_2 5d có cường độ đỉnh phổ tại 2θ thấp hơn (a), (b), (c) có thể được giải thích là do độ kết tinh nhỏ hơn các mẫu còn lại. Tuy nhiên các mũi nhiễu xạ rất hẹp và giá trị cường độ của các đỉnh tương đối cao cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc tinh thể khá hoàn chỉnh.



Hình 6: Phổ A-ray của flake-MoS_2 theo tỉ lệ tiền chất trong đó, (a): mẫu MoS_2 tỉ lệ tiền chất 1:1; (b) tỉ lệ tiền chất 1:3; (c) tỉ lệ tiền chất 1:5 và (d) tỉ lệ tiền chất 1:7



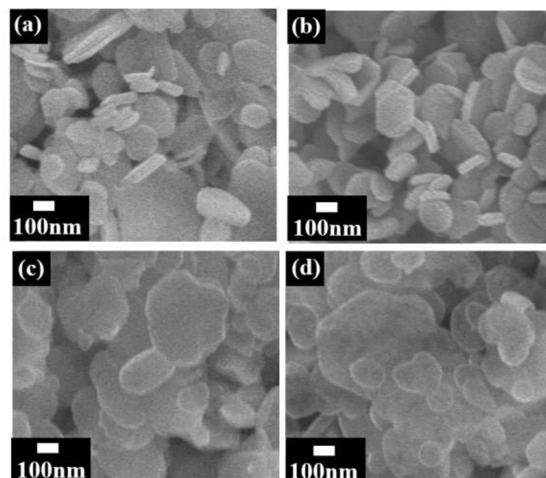
Hình 7: Ảnh FE-SEM của mẫu bột MoS_2 khi thay đổi tỉ lệ tiền chất AMT và Na_2S lần lượt là (a) 1: 1; (b) 1 : 3; (c) 1 : 5; (d) 1 : 7

Hình thái và kích thước hạt của mẫu MoS_2 được thể hiện ở hình 7. Hình 7 (a), (b), (c), (d) là hình thái vật liệu theo tỉ lệ tiền chất AMT: Na_2S lần lượt là 1:1, 1:3, 1:5, 1:7

Quan sát hình ảnh FE-SEM cho thấy, cả 4 mẫu khi thay đổi tỉ lệ tiền chất thì vật liệu MoS_2 tạo thành có dạng flake (vẩy), kích thước không đồng đều. Khi tăng nồng độ của Na_2S ta thấy đường kính của flake-MoS_2 tăng từ 70-100 nm ở tỉ lệ 1:1 đến khoảng 150 nm ở tỉ lệ 1:7. Do đó, có thể nói rằng tỉ lệ tiền chất không ảnh hưởng đến cấu trúc, hình thái của vật liệu chế tạo được. Điều này được giải thích là do sản phẩm đem ủ là $(NH_4)_2MoS_4$ (theo phương trình (5)) để tạo thành MoS_2 nên tỉ lệ tiền chất ban đầu chỉ ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng tạo thành $(NH_4)_2MoS_4$ (theo phản ứng (4)).

Ảnh hưởng của thời gian ủ

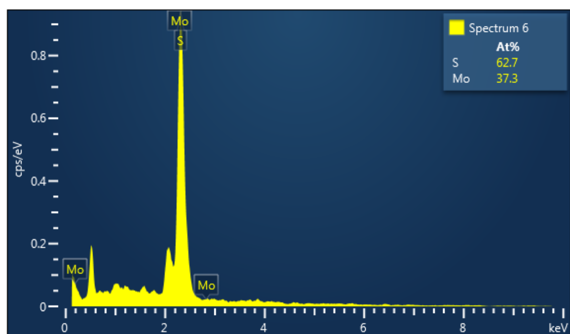
Hình 8 mô tả ảnh FE-SEM của các mẫu chế tạo được ở các thời gian khác nhau là 1h, 1,5h, 2h và 2,5h.



Hình 8: Ảnh FE-SEM của mẫu bột MoS_2 khi thay đổi thời gian ủ nhiệt:(a) 1 h; (b) 1,5h; (c) 2h; (d) 2,5h

Từ ảnh FE-SEM, ta thấy khi thời gian ủ là 1 h và 1,5 h, MoS_2 có dạng các vảy (flake) với đường biên rõ ràng. Ở hình 8a, vật liệu có kích thước không đồng đều, đường kính từ 50-200 nm. Với thời gian ủ là 1,5 h, các đĩa lục giác MoS_2 có đường kính khoảng 100 nm và tương đối đồng đều (hình 8b). Khi thời gian ủ nhiệt tăng lên 2h (hình 8c) và 2,5h (hình 8d), cấu trúc vật liệu thay đổi, có xu hướng kết đám tạo thành các hình dang khác nhau với đường biên không rõ ràng.

Nhằm khẳng định chắc chắn về thành phần hóa học của vật liệu, chúng tôi tiến hành đo EDX của mẫu MoS_2 được ủ ở 700^{o}C, trong vòng 1,5 h với tỉ lệ tiền chất AMT: Na_2S là 1:3 (hình 9)



Hình 9: Phổ EDX của vật liệu MoS_2 được ủ ở 700^{o}C

Kết quả đo cho thấy vật liệu chế tạo được chứa 2 nguyên tố là Mo và S theo tỉ lệ nguyên tử là xấp xỉ 1:2. Điều này hoàn toàn phù hợp với công thức hóa học của vật liệu.

KẾT LUẬN

Vật liệu MoS_2 đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học với các thông số tối ưu về tỉ lệ tiền chất AMT: Na_2S = 1:3, nhiệt độ ủ trong môi trường khí nito có bổ sung lưu huỳnh là 700^{o}C trong thời gian 1,5h. 2H-MoS_2 dạng flake tương đối đồng đều về hình dạng, có đường kính khoảng 100nm và bề dày khoảng 5nm. Trong thời gian sắp tới, MoS_2 sẽ được tiến hành lai hóa, composite để ứng dụng trong chế tạo cảm biến sinh học nói chung và cảm biến đo nồng độ glucose nói riêng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.320

Tài liệu tham khảo

1. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, “Electric field effect in atomically thin carbon films”, Science, vol.306, pp.666-669, 2004.

2. S. Wu , Yao Du, Transition metal dichalcogenide based nanomaterials for rechargeable batteries, Chemical Engineering Journal, vol. 307, pp.189–207, 2017.

3. Ganatra R, Zhang Q., “Few-layer MoS_2: a promising layered semiconductor”. ACS Nano, vol 8, pp. 4074-4099, 2014.

4. Kuc, A., & Heine, T. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. Chemical Society Reviews, vol. 44(9), pp. 2603–2614, 2015.

5. B. C. Windom, W. G. Sawyer, and D. W. Hahn, “A Raman Spectroscopic Study of MoS2 and MoO3: Applications to Tribological Systems,” Tribol. Lett., vol. 42, no. 3, pp. 301–310, 2011.

6. Chang, L., Yang, H., Fu, W. & Zhang, J., “Simple synthesis of MoS_2 inorganic fullerene–like nanomaterials from MoS_2 amorphous nanoparticles”, Materials Research Bulletin, vol.43, pp. 2427–2433, 2008.

7. Lê Văn Thăng, Trần Thanh Tâm, Vương Vĩnh Đạt, Nghiên cứu tổng hợp hạt nano molybdenum disulfide (MoS_2) cấu trúc lớp bằng phương pháp hóa học với sự có mặt của HCl, Tạp chí khoa học ĐHSP TPHCM, vol.9, pp.31-38, 2016.

8. A.N. Enyashin, L. Yadgarov, L. Houben, I. Popov, M. Weidenbach, R. Tenne, M. Bar-Sadan, G. Seifert, New route for stabilization of 1t-WS2 and MoS2 phases, J.Phys. Chem. C, vol. 115, pp. 24586–24591, 2011.

9. A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli and F. Wang, NanoLett, vol. 10, pp.1271-1275, 2010.

ĐIỀU KHIỂN PHỔ TRUYỀN QUA CỦA BỘ LỌC DỰA TRÊN SỰ KẾT HỢP GIÁN TIẾP GIỮA CÁC BỘ CỘNG HƯỞNG THÔNG QUA KÊNH DẪN SÓNG DẠNG KHE HẸP TRONG TINH THỂ QUANG TỬ 2D

Hoàng Thu Trang[1,2,*], Ngô Quang Minh[2,3*], Vũ Đình Lãm[2,3]

[1)] Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam.
[2)] Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam.
[3)] Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

*Email: ngo-quang.minh@usth.edu.vn

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, chúng tôi trình bày các kết quả tính toán lý thuyết và mô phỏng trong việc điều khiển bước sóng và bán độ rộng phổ cộng hưởng của bộ lọc sóng quang học dựa trên sự ghép gián tiếp của nhiều bộ cộng hưởng thông qua kênh dẫn sóng dạng khe hẹp trong cấu trúc tinh thể quang tử hai chiều. Sự dẫn sóng trong khe hẹp được thiết kế để tăng cường độ điện-từ trường giam giữ bên trong vùng điện môi có chiết suất thấp, điều này làm gia tăng tỷ số *Q/V* của các bộ cộng hưởng được thiết kế từ các kênh dẫn sóng dạng khe hẹp đó. Chúng tôi sử dụng lý thuyết ghép cặp mode theo thời gian (Coupled-Mode Theory in Time, CMT) để tính toán hệ số truyền qua của các cấu trúc phụ thuộc vào độ lệch pha giữa hai cộng hưởng gần nhau. Độ lệch pha giữa hai cộng hưởng sẽ được điều khiển bằng khoảng cách giữa chúng trong phương pháp mô phỏng đạo hàm hữu hạn theo miền thời gian (Finite-Difference Time-Domain, FDTD). Bằng cách này, chúng tôi đã đưa ra được cấu trúc bộ lọc sóng quang học có phổ truyền qua với bán độ rộng phổ rất hẹp tương ứng với hệ số phẩm chất *Q* rất cao.

Từ khóa*:* Tinh thể quang tử, bộ lọc quang học, khe dẫn sóng hẹp.

GIỚI THIỆU

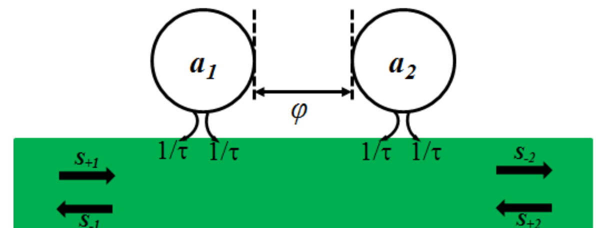
Cấu trúc tinh thể quang tử (Photonic crystals-PCs) đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học do bởi tính chất quang đặc biệt của nó mà các loại vật liệu sẵn có trong tự nhiên không có được. Trong các cấu trúc PCs, các bộ cộng hưởng với hệ số phẩm chất *Q* cao dễ dàng được tạo ra bằng cách tạo ra các khuyết tật bên trong cấu trúc PCs. Chúng ta cũng dễ dàng điều khiển được phổ truyền qua/phản xạ dựa trên sự thay đổi các tham số của cấu trúc [1-5].

Trong bài báo này, chúng tôi sẽ điều khiển phổ truyền qua cấu trúc dựa trên sự ghép gián tiếp nhiều bộ cộng hưởng thông qua kênh dẫn sóng dạng khe hẹp. Các khe dẫn sóng được sử dụng để giam giữ mạnh ánh sáng, giúp chúng tôi thu được phổ cộng hưởng có bán độ rộng phổ hẹp tức là bộ lọc có hệ số phẩm chất *Q* cao [6, 7].

Trong phần II của bài báo, chúng tôi sẽ đưa ra mô hình sử dụng lý thuyết ghép các mode cộng hưởng trong miền thời gian (CMT) [8] để phân tích hệ cộng hưởng quang học, tính toán hệ số truyền qua của cấu trúc. Trong phần III là các kết quả mô phỏng sử dụng phương pháp đạo hàm hữu hạn theo miền thời gian (FDTD). Phần IV là kết luận của bài báo.

MÔ HÌNH LÝ THUYẾT

Hình 1 là mô hình hai bộ cộng hưởng được kết nối gián tiếp với nhau thông qua bus dẫn sóng chung:



Hình 1. Mô hình hai bộ cộng hưởng kết nối gián tiếp với nhau.

Để phân tích sự kết nối gián tiếp giữa hai bộ cộng hưởng với nhau, chúng tôi sử dụng lý thuyết ghép các mode cộng hưởng trong miền thời gian (CMT). Để đơn giản, chúng tôi giả sử hai bộ cộng hưởng có cùng tần số cộng hưởng và độ suy hao theo thời gian tương ứng là ω_0 và $1/\tau$. s_{+1} và s_{-1} là biên độ của sóng tới và sóng phản xạ tại cộng hưởng thứ nhất, s_{+2} và s_{-2} tương

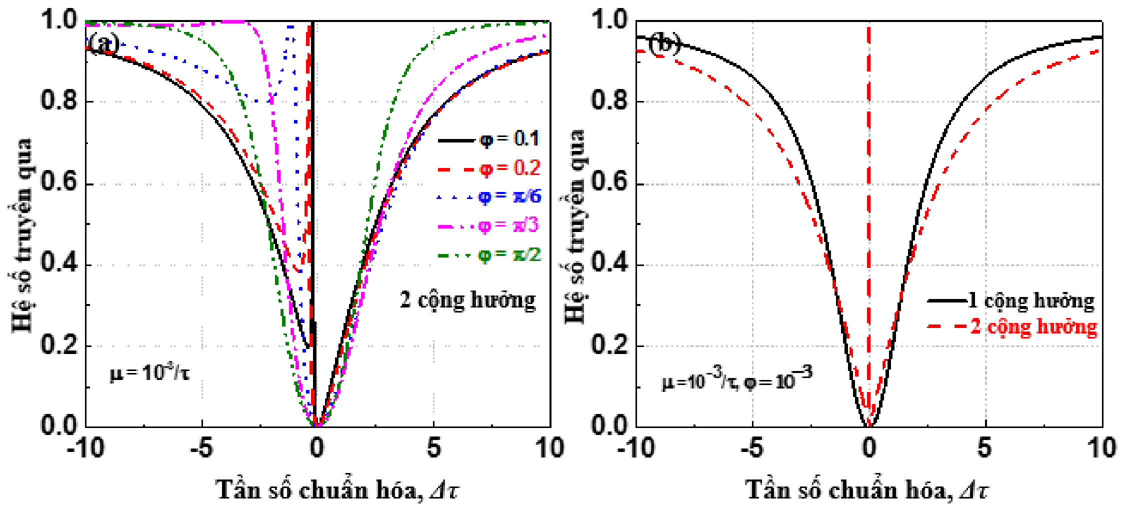
ứng là biên độ của sóng tới và sóng phản xạ tại cộng hưởng thứ hai. $|a|^2$ và $|s|^2$ lần lượt là năng lượng của bộ cộng hưởng và của sóng.

$$\frac{da_1}{dt} = \left(j\omega_o - \frac{2}{\tau}\right)a_1 - \left(j\mu + \frac{2}{\tau}e^{-j\varphi}\right)a_2 + \kappa s_{+1}$$
$$\frac{da_2}{dt} = \left(j\omega_o - \frac{2}{\tau}\right)a_2 - \left(j\mu + \frac{2}{\tau}e^{-j\varphi}\right)a_1 + \kappa e^{-j\varphi}s_{+1} \qquad (1)$$

Ở đây, hệ số ghép cặp của kênh dẫn sóng và bộ cộng hưởng được cho bởi công thức $k = e^{j\theta}\sqrt{2/\tau}$. μ là hệ số ghép cặp trực tiếp giữa hai bộ cộng hưởng với $\mu = -j\csc\varphi/\tau$, φ là góc lệch pha giữa hai bộ cộng hưởng. Giả sử hệ chúng ta xét là không có tác động từ bên ngoài, do vậy $s_{+2} = 0$. Sử dụng phương pháp CMT, hệ số truyền qua được cho bởi công thức:

$$T(\omega) = \left|\frac{\tilde{s}_{-2}}{\tilde{s}_{+1}}\right|^2 = \left[\frac{\left(\frac{j\mu\tau}{2} + e^{-j\varphi}\right)^2 e^{-j\varphi} - \left(\frac{j\Delta\tau}{2} + 1\right)^2 e^{-j\varphi} - \left(\frac{j\mu\tau}{2} + e^{-j\varphi}\right)\left(e^{-j2\varphi} + 1\right) + 2\left(\frac{j\Delta\tau}{2} + 1\right)e^{-j\varphi}}{\left(\frac{j\mu\tau}{2} + e^{-j\varphi}\right)^2 - \left(\frac{j\Delta\tau}{2} + 1\right)^2}\right]^2 \qquad (2)$$

trong đó, Δ là tần số chuẩn hóa theo tần số cộng hưởng, $\Delta = \omega - \omega_0$. Sử dụng phương trình (2), phổ truyền qua của bộ lọc được khảo sát theo các giá trị φ khác nhau.



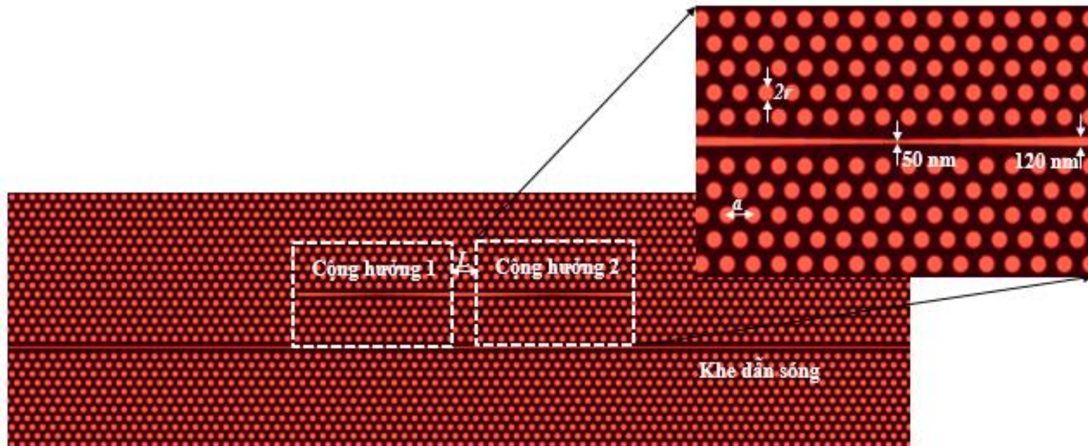
Hình 2. (a) Phổ truyền qua của bộ lọc 2 cộng hưởng với các độ lệch pha φ khác nhau. (b) Phổ quyền qua của bộ lọcbậc 2 với các giá trị μ, φ rất nhỏ. Phổ của bộ lọc 1 cộng hưởng cũng được mô tả trên hình vẽ (b).

Hình 2(a) mô tả phổ truyền qua trong trường hợp hai cộng hưởng được đặt đủ gần nhau. Chúng ta thấy rằng, khi góc lệch pha φ giữa hai cộng hưởng tăng từ 10^{-3} tới $\pi/2$, đỉnh cộng hưởng dịch chuyển sang một phía và biến mất dần. Khi φ nhỏ như trên hình 2(b), chúng ta thấy xuất hiện một đỉnh cộng hưởng tại gần tần số trung tâm có dạng bất đối xứng và bán độ rộng phổ hẹp. Phổ cộng hưởng của bộ lọc 1 cộng hưởng cũng được vẽ trên hình 2(b). Do vậy, bằng cách thay đổi độ lệch pha giữa 2 cộng hưởng, chúng ta có thể điều khiển được bước sóng cộng hưởng, hình dáng và bán độ rộng của phổ cộng hưởng.

KẾT QUẢ MÔ PHỎNG

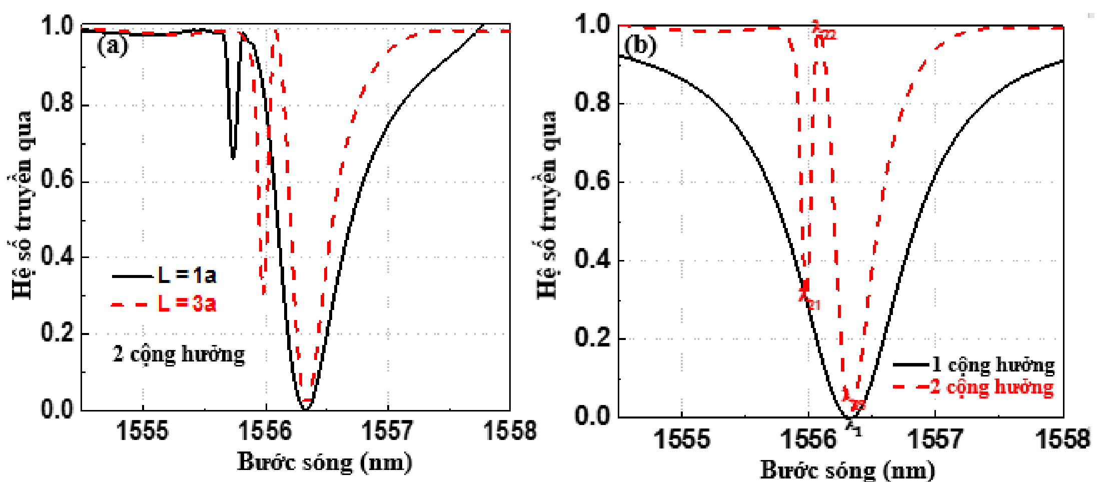
Để kiểm chứng cho các kết quả tính toán lý thuyết được trình bày ở trên, bộ lọc quang học dựa trên sự kết nối gián tiếp của hai bộ cộng hưởng thông qua khe dẫn sóng hẹp trong cấu trúc tinh thể quang tử 2D đã được chúng tôi mô phỏng nhờ sử dụng phương pháp mô phỏng FDTD. Hình 3 là cấu trúc bộ lọc với các tham số của cấu trúc và vật liệu như sau: chiết suất hiệu dụng của vật liệu nền silic *n* = 2,98, bán kính của các hố không khí là *r* = 0,3*a (a* là hằng số mạng, *a* = 380 nm*)* và cấu trúc mạng tinh thể hình tam giác. Cộng hưởng được tạo ra bằng các thay đổi độ rộng của khe hẹp từ *d* = 50 nm tới *d* = 120 nm với những khoảng cách đều là 10 nm/*a*. Khe dẫn sóng hẹp và các hố không khí được điền đầy bằng vật liệu hữu cơ DDMEBT (n_{fill} = 1,8), do DDMEBT là vật liệu có hệ số phi tuyến bậc 3 lớn, chúng tôi hy vọng rằng bằng cách sử dụng vật liệu DDMEBT sẽ khắc phục

được những nhược điểm của vật liệu nền silic như hiệu ứng hấp thụ hạt tải tự do và hiệu ứng hấp thụ hai photon cho các ứng dụng của quang tử phi tuyến.



Hình 3. Cấu trúc bộ lọc quang học (Hình chính) và chi tiết của một bộ cộng hưởng (Hình phụ).

Để mô phỏng đặc trưng truyền qua của bộ lọc quang học được thiết kế như Hình 3, chúng tôi sử dụng phổ dạng Gauss có dải bước sóng từ 1520-1596 nm, phân cực TE (mode điện trường ngang), đặt ở đầu vào của kênh dẫn sóng (phía trái) và đầu thu được đặt ở lối ra của kênh dẫn sóng (phía phải) dạng khe hẹp. Sử dụng phương pháp mô phỏng FDTD với điều kiện là biên hấp thụ hoàn hảo (PML) có độ dày đủ lớn để hấp thụ hoàn toàn sóng điện từ truyền tới biên và không cho phản xạ ngược lại vào trong cấu trúc. Chúng tôi điều khiển khoảng cách giữa hai bộ cộng hưởng để thay đổi các đặc trưng cộng hưởng của bộ lọc như được đưa ra trong Hình 4.

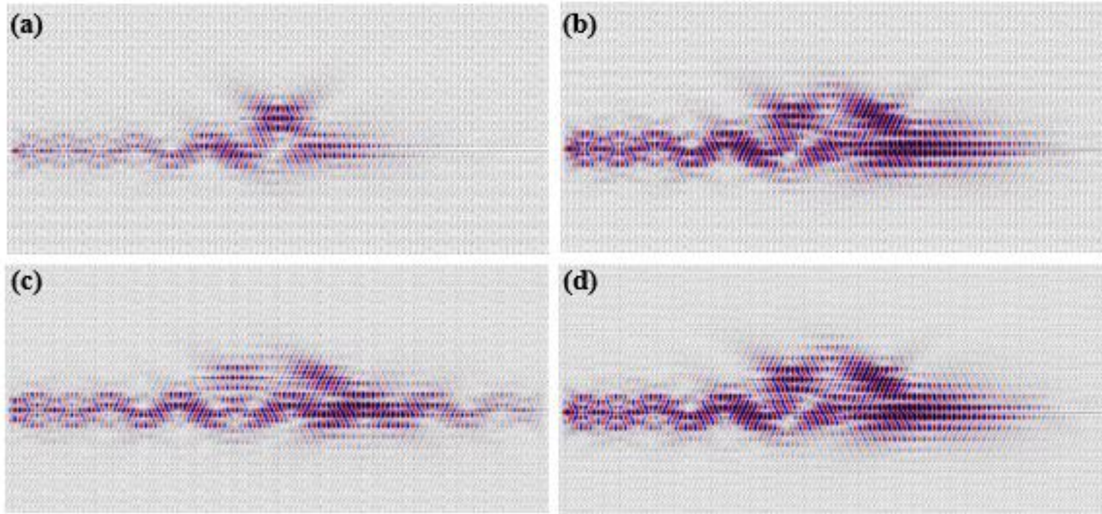


Hình 4. (a) Phổ truyền qua bộ lọc quang học với khoảng cách giữa hai bộ cộng hưởng khác nhau là L = 1a và L = 3a. (b) Phổ truyền qua 2 bộ lọc quang học bậc 1 và bậc 2.

Chúng ta thấy rằng khi khoảng cách giữa hai bộ cộng hưởng L = 1a và L = 3a xuất hiện 2 đáy phổ cộng hưởng, đỉnh cộng hưởng dịch về một phía và sau đó biến mất dần. Phổ truyền qua của bộ lọc quang học bậc 1 cũng được đưa ra trong Hình 4(b). Chúng ta thấy rằng, kết quả mô phỏng này phù hợp với kết quả tính toán lý thuyết mà chúng tôi đã đưa ra trong phần II.

Phân bố điện trường của cấu trúc bộ lọc quang học được mô tả như Hình 5. Hình 5(a), 5(b), 5(c), và 5(d) lần lượt phân bố điện trường của một cộng hưởng và hai cộng hưởng tại các bước sóng cộng hưởng khác nhau. Đối với trường hợp 1 bộ cộng hưởng được được ra trong Hình 5(a), chúng ta thấy rằng không có ánh sáng truyền qua tại bước sóng cộng hưởng λ_1 = 1556,33 nm. Nhưng đối với trường hợp hai bộ cộng hưởng, tại bước sóng cộng hưởng λ_{21} = 1555,98 nm, ánh sáng truyền một phần qua cấu trúc, tại bước

sóng cộng hưởng λ_{22} = 1556,08 nm không có ánh sáng truyền qua cấu trúc và tại bước sóng cộng hưởng λ_{23} = 1556,33 nm thì ánh sáng truyền hoàn toàn qua cấu trúc. Đối với trường hợp hai bộ cộng hưởng ghép nối gián tiếp với nhau, ánh sáng được định xứ và giam giữ mạnh bên trong cộng hưởng, đó cũng là lý do xuất hiện phổ truyền qua có bán độ rộng phổ hẹp.



Hình 5. (a) Phân bố điện trường của cấu trúc một bộ cộng hưởng và hai bộ cộng hưởng được kết nối gián tiếp thông qua một kênh dẫn sóng hẹp tại bước sóng cộng hưởng: (b) λ_{21} = 1555,98 nm, (c) λ_{22} = 1556,08 nm, và (d) λ_{23} = 1556,33 nm.

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã trình bày kết quả lý thuyết của việc kết nối gián tiếp hai bộ cộng hưởng thông qua kênh dẫn sóng dạng khe hẹp nhờ sử dụng lý thuyết CMT. Kết quả lý thuyết được kiểm chứng bằng kết quả mô phỏng sử dụng phương pháp FDTD. Bằng cách thay đổi khoảng cách giữa hai bộ cộng hưởng, chúng tôi đã thu được phổ cộng hưởng với các bán độ rộng phổ rất hẹp xuất hiện tại bước sóng cộng hưởng trung tâm, điều này giúp cho cấu trúc bộ lọc thu được hệ số phẩm chất *Q* cao. Kết quả lý thuyết và mô phỏng là hoàn toàn phù hợp. Cấu trúc bộ lọc quang học có bước sóng cộng hưởng nằm trong vùng thông tin quang và linh kiện thiết kế của bài báo này có thể được sử dụng trong các mạch tích hợp phẳng của viễn thông quang học như các bộ chuyển mạch và dẫn sóng thông tin.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số "103.03-2017.02" và đề tài phát triển nghiên cứu tính toán khoa học chuyên ngành sử dụng máy tính hiệu năng cao tại Viện Hàn lâm KHCNVN (VAST) giai đoạn 2, mã số "VAST.CTG.01/17-19".

Tài liệu tham khảo

[1] T. T. Hoang, Q. M. Ngo, D. L. Vu, K. Q. Le, T. K. Nguyen, H. P. T. Nguyen, *Journal of Nanophotonics*. Vol **12**, 2018, pp. 016014.

[2] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, and S. Noda, *Nature*. Vol **425**, 2003, pp. 944.

[3] H. Y. Ryu, M. Notomi, Y. H. Lee, *Appl. Phys. Lett.* Vol **83**, 2003, pp. 4294.

[4] T. Uesugi, B.-S. Song, T. Asano, and S. Noda, *Opt. Express*. Vol **14**, 2006, pp.377.

[5] M. Notomi, T. Tanabe, A. Shinya, E. Kuramochi, H. Taniyama, S. Mitsugi, and M. Morita, *Opt. Express.* Vol **15**, 2007, pp. 17458.

[6] T. Sato, S. Makino, T. Fujisawa, and K. Saitoh, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol **33**, 2016, pp. 54.

[7] E. N. Bulgakov, K. Pichugin, and A. F. Sadreev, *Phys. Rev. B*. Vol **83**, 2011, pp. 045109.

[8] H. A. Haus, Waves and fields in optoelectronics, Massachusetts Institute of Technology, 1984.

[9] A. H. Safavi-Naeini, T. P. M. Alegre, M. Winger, and O. Painter, *Appl. Phys. Lett.* Vol **97**, 2010, pp. 181106.

[10] K. Nozaki, A. Shinya, S. Matsuo, T. Sato, E. Kuramochi, and M. Notomi, *Opt. Express.* Vol **21**, (2013), pp. 11877.

[11] T. H. C. Hoang, W. Zhang, S. F. Serna-Otálvaro, C. Caër, X. Le Roux, L. Vivien, E. Cassan, *IEEE Photonics Technol. Lett.* Vol **27**, (2013), pp. 2138.

[12] D. Park, S. Kim, I. Park, H. Lim, *J. Lightwave Technol.* Vol **23**, (2005), pp. 1923-1928.

[13] X. Yang, M. Yu, and D.-L. Kwong, IEEE *J. Selected Topics in Quantum Electronics* Vol **16**, (2010), pp. 288.

[14] J. Gao, J. F. McMillan, M.-C. Wu, J. Zheng, S. Assefa, and C. W. Wong, *Appl. Phys. Lett.* Vol **96**, (2010), pp. 051123.

[15] A. H. Safavi-Naeini, T. P. M Alegre, M. Winger, O. Painter, *Appl. Phys. Lett.* Vol **97**, (2010), pp. 181106.

[16] C. Caër, X. Le Roux, and E. Cassan, *Opt. Lett.* Vol **37**, (2012), pp. 3660.

[17] Y. Liu, S. Wang, D. Zhao, W. Zhou, and Y. Sun, *Opt. Express.* Vol **25**, (2017), pp. 10536.

H_2S GAS SENSING CHARACTERISTICS OF ZnO NANOFIBERS FABRICATED BY ELECTROSPINNING

Phan Hong Phuoc, Nguyen Van Duy, and Chu Manh Hung*

International Training Institute for Materials Science, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam.

*Email: mhchu@itims.edu.vn/ hung.chumanh@hust.edu.vn

Abstract:

In this study, on-chip ZnO nanofibers (NFs) were synthesized by the electrospinning method in combination with a thermal treatment at 600 °C for H_2S gas sensor application. The synthesized-NFs were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX) and X-ray diffraction (XRD). The SEM images exhibited that the calcined ZnO NFs comprising many nanograins of about 20 nm were formed on the Si/SiO_2 substrate. The EDX analysis revealed the presence of Zn and O elements belong to ZnO NFs. The XRD pattern showed the formation of hexagonal-ZnO structure of NFs. The gas sensing properties of ZnO NFs were investigated towards sub-ppm H_2S concentrations with a working temperature range of from 350 °C to 450 °C. The gas sensing results demonstrated that ZnO NFs shows a high response towards H_2S gas and reached as high as 42 at 350 °C at 1 ppm-H_2S. The gas sensors show fast response time to H_2S detection. The gas sensing mechanism of the ZnO NFs was also discussed.

Keywords: ZnO, nanofibers, H_2S, gas sensing.

INTRODUCTION

Hydrogen sulfide (H_2S) is a flammable and highly poisonous gas, which is a major component of bacterial decomposition activities of organic matter in an anaerobic environment. Besides, it is also produced by agricultural activities, coal seams and geothermal sources [1]. The H_2S gas can be negatively effected to human health such as irritate the eyes, nose, throat and respiratory system; especially, it can make people lose consciousness [2][3]. According to the UK Health and Safety Executive states, the standard concentration threshold limited allow to continuously expose to H_2S for eight-hour period in the working environment is 5 ppm [4]. Therefore, it is important to detect H_2S gas at low concentrations, especially sub-ppm levels.

One dimensional (1-D) nanostructures of various types including nanowires, NFs, and nanotubes have attracted more attention. These structures can be considered as candidates for ultrasensitive gas sensing application due to its large surface area. Among them, NFs composed of many polycrystalline nanograins make it high porous, high specific surface to ratio, NFs demonstrated its outstanding advantages.

Metal oxide semiconductors were often used as resistance-based gas sensor due to its thermal and chemical stability. Among them, zinc oxide (ZnO) is a well-known *n*-type semiconductors with wide band gaps (E_g = 3.37 eV at room temperature) [2]. Due to its favorable properties like high mobility of electron and high chemical and thermal stability, ZnO becomes one of the most popular materials used as a gas sensing layer [3]. In our previous study, ZnO NFs have shown its ability for oxidizing NO_2 gas sensing [5]. For reducing H_2S gas detection, ZnO with different morphologies such as nanosheets [6], nanorods [7], thin film [8] has been used as a sensing material. However, these finding indicated very low response, even at a pretty high H_2S concentration range. These drawbacks restrict their capabilities for actual application in gas sensors.

In this work, the ZnO NF sensors fabricated by the electrospinning were tested with reducing H_2S gas at low concentrations of 0.1 - 1 ppm in a temperature range from 350 °C to 450 °C. The result shows that ZnO NFs exhibits high response to reducing H_2S gas.

EXPERIMENTAL

The ZnO NFs were prepared by electrospinning method. Typically, 1.5 g $(CH_3COO)_2Zn.2H_2O$

(Merck Co.) was dissolved in the mixture of ethanol and dimethylformamide solvent (1:1 of weight ratio). Subsequently, an appropriate amount of PVP (Mw = 360.000, Sigma-Aldrich Corp.) was dissolved above mixture under stirring for 24 h at room temperature to obtained homogenous solution. The mixed solution was then loaded into a plastic syringe which equipped steel needle. In electrospinning process, the high voltage of 17 kV was applied to the needle while the collector was grounded. The flow rate of the solution was controlled by syringe pumps at 0.2 ml/h. The as-spun fibers were then calcined at 600 °C for 3 h in the air to decompose residual solvent and form ZnO nanocrystal. Details of the ZnO NF synthesis process can be found elsewhere [5]. The TGA analysis (Labsys TG/DSC - SETARAM) was performed to determine suitable temperature to anneal as-spun NFs. The morphological, compositional, and microstructural properties of the as-spun and calcinated NFs were characterized by FESEM (Hitachi S-4800), EDX (attached to FESEM - Hitachi S-4800) and XRD (D5005 diffractometer Bruker), respectively.

The gas sensing properties of ZnO NFs were tested by a dynamic system. The resistances of sensors were changed when the sensors were exposed to H_2S and dry air. The response (R) was defined as $R = R_a/R_g$ where R_a and R_g were the resistances in the air and test gas, respectively. The response time and recovery times were defined as the times to reach 90% change in resistance upon the supply and removal of the target gas, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

The TG-DTA curve of as-spun NFs is shown in Fig. 1. It is shown that the first mass loss around 74 °C (5.54 %), which was contributed to the volatile of evaporation and absorbed water in the as-spun NFs. The second weight loss (35.36 %) from 200 °C to 380 °C in the TGA curve belongs to the decomposed of salt and the oxide phase was formed. The third weight loss (20.06 %) from 400 °C to 520 °C was supposed to the continuous decomposed polymer chain. Further increasing temperature, it is no obvious changes in the mass of the sample. Therefore, 600 °C was chosen as the calcinate temperature of as-spun NFs.

The FESEM images of as-spun NFs are displayed in Fig. 2 (a). The large amount of the as-spun NFs was deposited randomly on the substrate. The average diameter of as-spun NFs was about 200 nm with smooth surface. After undergone heat treatment process at 600 °C for 3 h in the air, the as-spun was shrank down to about 80 nm and the surface becomes roughness as shown in Fig. 2 (b).

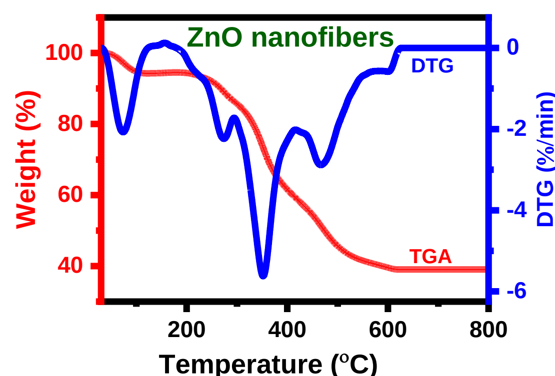


Figure 1. TGA-DTG curves of the as-spun ZnO NFs.

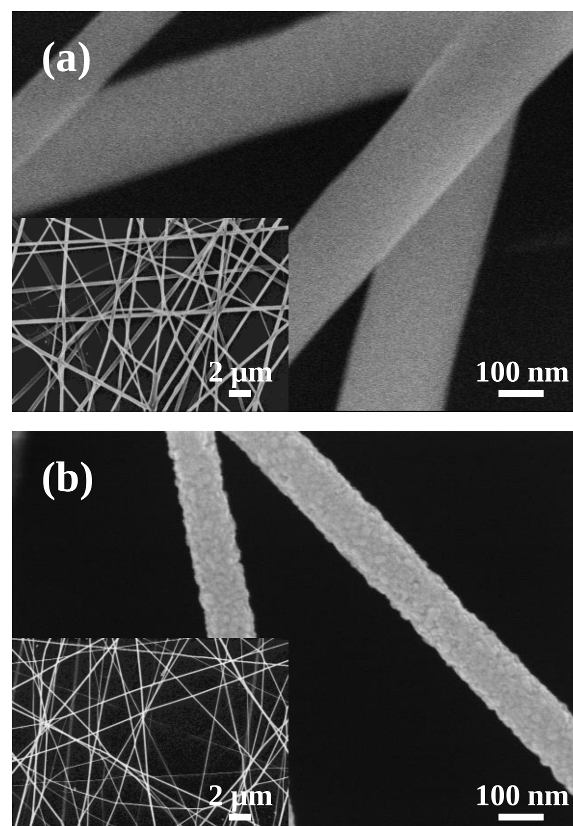


Figure 2. SEM images of (a) as-spun and (b) calcined ZnO NFs.

The EDX results (Fig. 3 (a)) confirmed the existence of Zn and O which belong to ZnO NFs

while Pt and Si come from the electrode and Si/SiO_2 substrate, respectively.

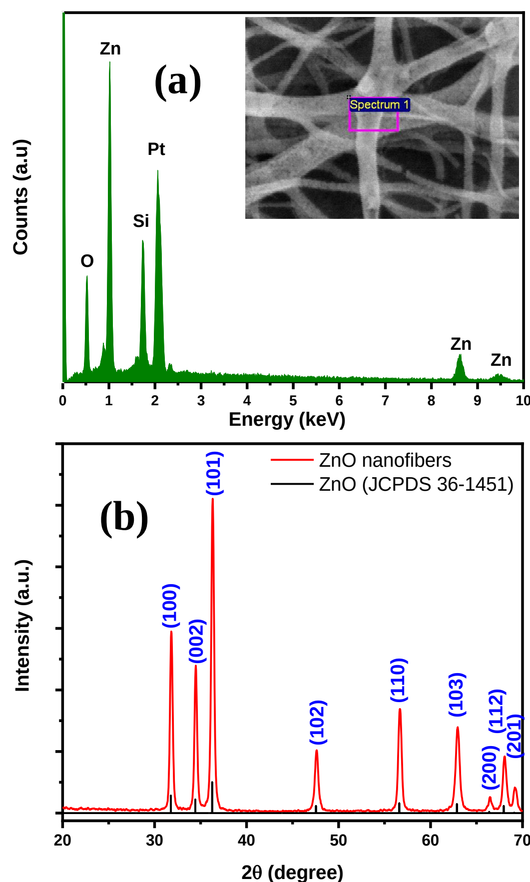


Figure 3. (a) EDX spectrum and (b) XRD pattern of the ZnO NFs.

The XRD pattern is exhibits in Fig. 3 (b), indicating a high purity of ZnO NFs (according to the standard JCPDS 36-1451). The highest diffraction peak was centered at θ = 36.25° corresponding to (101) wurtzite-ZnO phase was selected to calculate the average crystallite size of ZnO NFs using the Scherrer formula: $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$ where D is the average crystallite size, λ is the X-ray wavelength (0.154 nm), β and θ are the Bragg angle and FWHM of the diffraction peak, respectively. It could be found that the average grains size of ZnO is 22 nm, this result is good agreement with the SEM images above-mentioned.

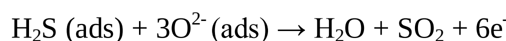
Fig. 4 (a-c) showed dynamic resistance curves of sensors toward various H_2S concentrations from 1 ppm to 0.1 ppm as a function of operating temperatures from 450 °C to 350 °C. The resistance of sensors decreased and reach a new constant when H_2S gas was ejected into the test chamber. The resistance was then gradually recovered to the initial value when the H_2S supply was removed.

The response of sensors was decreased linearly with concentration when changing H_2S concentration. At 350 °C, the gas response of sensors reached to 42 times under exposure to 1 ppm H_2S.

The short-term stability of sensors was evaluated by performed seven continuous cycles of response-recovery to 1 ppm H_2S gas at the working temperature of 350 °C (Fig. 4 (e)). The sensors exhibited good stability to H_2S gas.

It is well-known that the electron affinity of ZnO was about 4.32 eV below the vacuum energy, which is higher compared to O_2 about 5.7 eV [9]. When ZnO NFs placed in the air environment, oxygen molecules will interact and extract electrons in the conduction band of the NFs lead to form ionosorption molecular (O_2^-, O^- and O^{2-}) [10], [11]. The O^{2-} will prevail in the investigated temperature range from 350 °C to 450 °C, leading to formation the depletion layer along the NFs as well as the grain boundaries of the intergranular in ZnO NFs [12].

When reducing H_2S gas were introduced to the chamber, it can be reacted with oxygen pre-adsorbed on the surface of NFs, releasing electrons back to the conduction band of ZnO. As a result, sensor resistance sharply decreased.



$$H_2S\ (ads) + 3O^{2-}\ (ads) \rightarrow H_2O + SO_2 + 6e^-$$

CONCLUSIONS

In this work, ZnO NF sensors were fabricated through on-chip electrospinning. The SEM, EDX, XRD results demonstrated the fibers were successfully synthesized. The gas sensing properties of sensors based on ZnO NFs showed high response to H_2S at sub-ppm concentrations from 0.1 to 1 ppm. High response of sensors toward H_2S were supposed to the existence of junctions due to many grain boundaries in ZnO NFs. The sensors were also presented good stability toward reducing H_2S gas. These properties make it suitable for actual gas sensor applications.

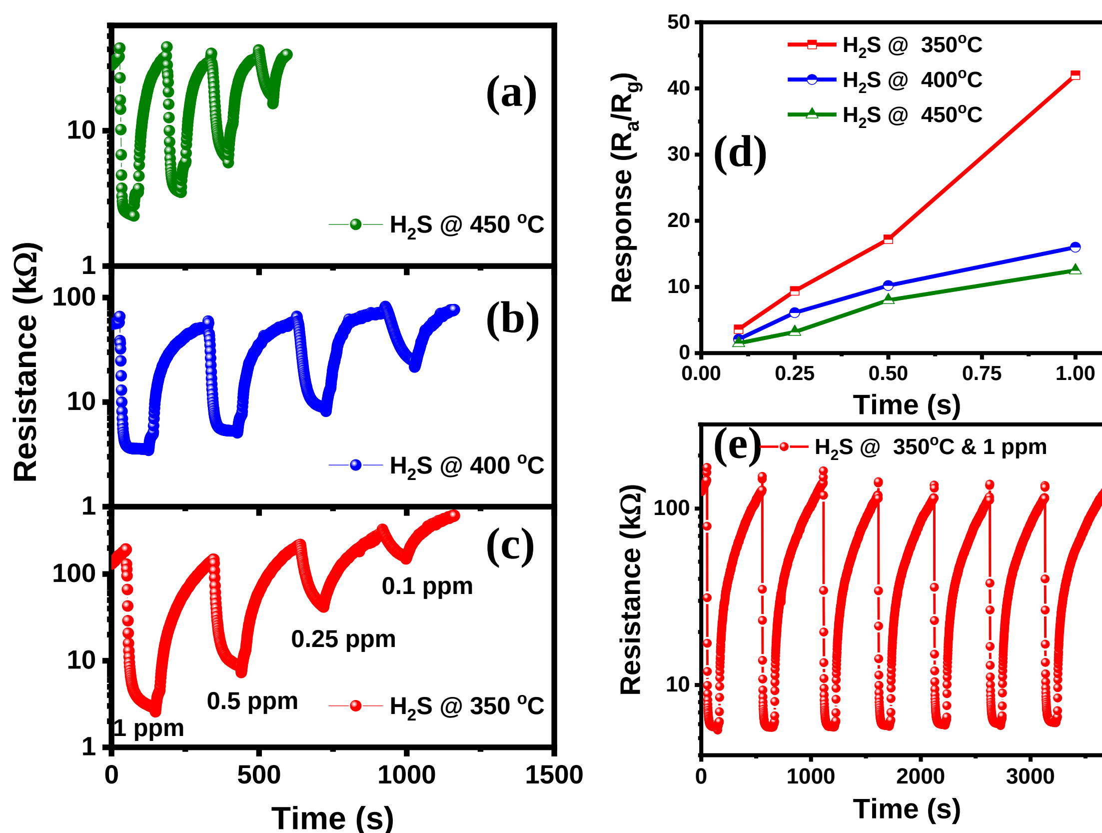


Figure 4. **H_2S sensing transients of the ZnO NFs at various operating temperatures of (a) 450 °C, (b) 400 °C, (c) 350 °C, (d) Gas response as a function of the H_2S concentration at different temperatures, and (e) stability of sensors to 1ppm-H_2S at 350 °C.**

Acknowledgment

This research was funded by the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under grant number 103.02-2018.36.

References

1. A. G. De Crisci, A. Moniri, and Y. Xu, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 44, no. 3, pp. 1299–1327 (2019).

2. W. Y. Wu, J. M. Ting, and P. J. Huang, Nanoscale Res. Lett., vol. 4, no. 6, pp. 513–517 (2009).

3. G. Eranna, Gas Sensing Devices Metal Oxide, (2012).

4. P. N. Fgd, T. W. P. H. S., Hydrogen Sulfde Gas Understand Danger Hydrogen, April (2013).

5. V. H. Nguyen, V. D. Nguyen, Q. D. Do, T. M. N. Quan, M. H. Chu, and V. H. Nguyen, Commun. Phys., vol. 27, no. 4, p. 317 (2018).

6. M. Wang, Q. Luo, S. Hussain, G. Liu, G. Qiao, and E. J. Kim, Mater. Sci. Semicond. Process., vol. 100, no. March, pp. 283–289 (2019).

7. C. Wang et al., J. Alloys Compd., vol. 790, pp. 363–369 (2019).

8. P. S. Kolhe, A. B. Shinde, S. G. Kulkarni, N. Maiti, P. M. Koinkar, and K. M. Sonawane, J. Alloys Compd., vol. 748, pp. 6–11 (2018).

9. P. Feng, Q. Wan, and T. H. Wang, Appl. Phys. Lett., vol. 87, no. 21, pp. 1–3 (2005).

10. N. Barsan, M. Schweizer-Berberich, and W. Göpel, Fresenius. J. Anal. Chem., vol. 365, no. 4, pp. 287–304 (1999).

11. M. Gardon and J. M. Guilemany, J. Mater. Sci. Mater. Electron., vol. 24, no. 5, pp. 1410–1421 (2013).

12. N. Barsan and U. Weimar, J. Electroceramics, vol. 7, no. 3, pp. 143–167 (2001).

ẢNH HƯỞNG NỒNG ĐỘ Li^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+} ĐẾN TÍNH CHẤT QUANG CỦA HẠT NANO ZrO_2

Phạm Văn Huấn[1], Nguyễn Đắc Thông[1,5], Bùi Thị Huệ[1], Chu Mạnh Nhương[2], Bùi Thị Hoàn[1,3], Nguyễn Việt Tùng[4], Cao Xuân Thắng[1], Phạm Hùng Vượng[1,*]

[1]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ (AIST), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 01, Đại Cồ Việt, Hà Nội;
[2]Khoa Hóa học, Trường Đại học sư phạm Thái Nguyên, Số 20 Lương Ngọc Quyến, TP Thái Nguyên;
[3]Khoa Điện-Điện tử, Trường Đại học Thủy Lợi, 175 Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội;
[4] Viện Khoa học và Công nghệ, Bộ Công An, số 100 Chiến Thắng, Văn Quán, Hà Đông, Hà Nội;
[5] Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội;

*Email: vuong.phamhung@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, chúng tôi đã chế tạo thành công hạt nano ZrO_2 pha tạp các ion Li^{+}, Ca^{2+}, Al^{3+} bằng phương pháp đồng kết tủa. Hình thái các hạt nano được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), cho thấy các hạt nano tạo thành có kích thước khoảng 20 nm. Tính chất phát quang của vật được đặc trưng bởi phổ huỳnh quang (PL). Vật liệu phát quang mạnh ở vùng bước sóng từ 400 nm – 700 nm, đỉnh huỳnh quang đạt cực đại tại 500 nm. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) chỉ ra vật liệu ZrO_2 chế tạo, tồn tại dạng đơn pha tetragonal. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất phát quang của vật liệu như nồng độ của các ion pha tạp, hóa trị của các ion pha tạp, nhiệt độ ủ mẫu cũng đã được nghiên cứu. Kết quả thấy rằng cường độ PL phụ thuộc hoàn toàn vào phương pháp chế tạo, nồng độ của các ion pha tạp. Đối với ion hóa trị I, III, chúng có thể làm tăng khả năng phát xạ của ZrO_2. Các ion hóa trị II có xu hướng ổn định cấu trúc pha tinh thể ZrO_2. Nguồn gốc sự phát quang của hạt nano ZrO_2 được cho là do các sai hỏng nội tại trong vật liệu. Vật liệu ZrO_2 phát quang mạnh vùng màu xanh dương, sẽ đầy hứa hẹn ứng dụng trong các ngành công nghiệp chiếu sáng.

Từ khóa: hạt nano ZrO_2, phát quang do khuyết tật, đồng kết tủa.

GIỚI THIỆU

Vật liệu phát quang có vai trò hết sức quan trọng trong kỹ thuật, chúng có thể ứng dụng trong các màn hình hiển thị, (laser), thiết bị chiếu sáng, ứng dụng trong y sinh để chụp ảnh huỳnh quang, đánh dấu huỳnh quang [1]. Vật liệu phát quang thường bao gồm mạng nền, được pha tạp bởi ion kích hoạt chúng đóng vai trò là tâm phát quang [2]. Các ion kích hoạt hiện nay được sử dụng chủ yếu là kim loại đất hiếm như Eu^{3+}, Er^{3+}, Tb^{3+} [3, 4, 5]. Tuy nhiên các ion đất hiếm ngày càng khan hiếm và đắt đỏ. Vì vậy, vật liệu phát quang không pha tạp đất hiếm, đang thu hút mạnh mẽ sự quan tâm của các nhà khoa học. Vật liệu phát quang không đất hiếm bao gồm chất phát quang bán dẫn ZnS, ZnO, SnO_2, ZrO_2 mỗi loại vật liệu có thể phát quang ở các vùng khác nhau như ZnO phát xạ vùng màu đỏ [6] SnO_2 phát xạ vùng màu xanh lá cây [7], ZrO_2 phát xạ vùng màu xanh dương (blue) [8].

Một trong các vật liệu phát quang không đất hiếm đang được chú ý nghiên cứu nhiều đó là ZrO_2. ZrO_2 là một oxit bán dẫn vùng cấm rộng, trơ về mặt hóa học, rất bền trong các môi trường khác nhau, ZrO_2 không độc có khả năng ứng dụng trong y sinh, cấy ghép [9], chế tạo cảm biến sinh học [10]. ZrO_2 có khả năng phát xạ vùng ánh sáng xanh dương, làm cho chúng có tiềm năng trong công nghệ quang điện tử.

Theo các báo cáo trước đó, sự phát quang của các vật liệu không đất hiếm chủ yếu do các khuyết tật tinh thể, các trạng thái bề mặt hoặc chuyển điện tử vùng -vùng đối với chất bán dẫn. Các phát xạ do khuyết tật (defect) có hiệu suất phát quang còn thấp, do đó cần phải tăng cường hiệu quả phát quang của các vật liệu này. Có rất nhiều các nghiên cứu chỉ ra rằng sử dụng pha tạp các nguyên tố nhóm I, II hoặc IIIA có thể tăng cường khả năng phát quang của vật liệu. Ion Li^{+} được biết đến là một ion kim loại có bán kính nhỏ nhất trong các nguyên tố, chúng thường được pha tạp vào các mạng nền nhằm ổn định pha tinh thể, bù điện tích và do đó tăng cường khả năng phát quang [11]. Các ion Ca^{2+} ion Al^{3+} có vai trò truyền điện tích ổn định pha tinh thể của ZrO_2, ngoài ra Ca^{2+} và Al^{3+} cũng được báo cáo có khả năng tăng cường sự phát quang mạnh mẽ [12]. Tuy nhiên các báo cáo về ảnh hưởng của các ion có hóa trị khác nhau đến sự hình thành pha tinh thể và tính chất quang của ZrO_2, còn chưa đầy đủ.

Trong báo cáo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của các nguyên tố có hóa trị khác nhau đến sự phát quang của vật liệu ZrO_2. Các phương pháp phân tích vi cấu trúc, phân tích pha được thực hiện bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, phổ tán xạ Raman, mối quan hệ giữa cấu trúc và tính chất quang cũng đã được khảo sát.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu và tổng hợp

Tất cả các mẫu ZrO_2 pha tạp ion kim loại (Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}) được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Các hóa chất khác nhau được sử dụng để tổng hợp vật liệu là $ZrOCl_2.8H_2O$ 99,9%, Aldrich, Saint Louis, Mỹ), CTAB (99,9%, Merck), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (99,9%, Aldrich, Saint Louis, Mỹ), $Ca(NO_3)_2$ (99,9% Xi Long, Trung Quốc), $LiNO_3$ (99,9%, Merck), NH_3 (99,9% Xi Long, Trung Quốc).

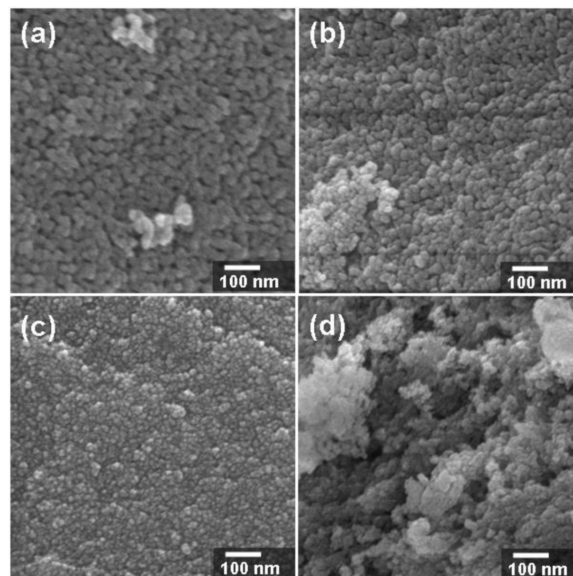
Để thực hiện thí nghiệm, chúng tôi lấy 2 gam $ZrOCl_2.8H_2O$ và 200 mg CTAB hòa tan vào 100 ml nước cất, các mẫu pha tạp Al^{3+}, Ca^{2+}, Li^+ sẽ được bổ sung 5% mol Al^{3+} từ dung dịch $Al(NO_3)_3$, 5% mol Ca^{2+} từ $Ca(NO_3)_2$, 5% mol Li^+ từ $LiNO_3$ được dung dịch A. Khuấy dung dịch A trong vòng 2 giờ. Kết tủa vật liệu bằng cách nhỏ dung dịch NH_3 vào dung dịch A, khuấy từ trong 3 giờ. Sau đó, lấy dung dịch kết tủa thu được đem quay ly tâm, rửa kết tủa bằng nước cất, dung dịch etanol. Sau đó đem nung ở 600 °C trong 2 giờ để loại bỏ chất hữu cơ còn dư thừa, thu được bột ZrO_2 pha tạp (Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}). Sản phẩm cuối cùng thu được được làm nguội đến nhiệt độ phòng trong lò. Các mẫu được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 800 °C và 1000 °C sau đó nghiền thành bột và giữ trong bình hút ẩm cho các nghiên cứu tiếp theo.

Đặc tính vật liệu

Các cấu trúc tinh thể của các hạt nano ZrO_2 pha tạp (Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}) được đặc trưng bởi nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance, Bruker, Đức). Cấu trúc vi mô của các hạt nano ZrO_2 pha tạp (Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}) được xác định bằng kính hiển vi điện tử quét (JEOL, JEM 1010, JEOL Techniques, Tokyo, Japan). Để khảo sát liên kết hóa học của vật liệu, phổ hấp thụ hồng ngoại (IR) được ghi lại trong khoảng số sóng từ 4000 cm^{-1} đến 400 cm^{-1} với quang phổ Perkin-Elmer Spectrum BX sử dụng viên KBr. Các phép đo huỳnh quang (PL) và kích thích huỳnh quang (PLE) được thực hiện để đánh giá các tính chất quang học của các hạt ZrO_2 pha tạp (Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}). Máy quang phổ kế NANO LOG (Horiba, Mỹ) được sử dụng bóng đèn Xenon đơn sắc có công suất 450 W. Phổ tán xạ Raman được đo trên máy Renishaw 1000.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các mẫu thí nghiệm thu được sau khi được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Để khảo sát hình thái học của vật liệu, chúng tôi đem đi chụp ảnh hiển vi điện tử quét. Kết quả thu được, dựa vào ảnh SEM của hình 1, chúng tôi thấy các hạt nano ZrO_2 pha tạp các loại ion Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+} khác nhau đã được chế tạo thành công. Hình ảnh hiển vi điện tử quét cho thấy, khi pha tạp các kim loại có hóa trị khác nhau không ảnh hưởng đến kích thước của vật liệu. Các hạt nano ZrO_2 pha tạp Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+} là hình cầu có kích thước khá đồng đều.

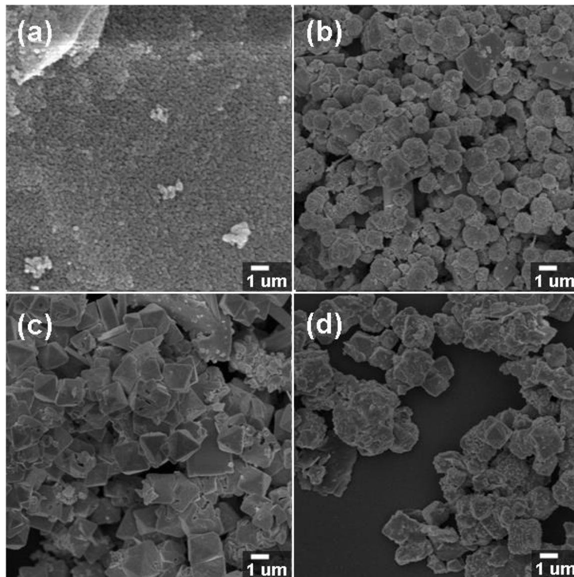


Hình 1: Ảnh SEM các mẫu (a) ZrO_2, (b) ZrO_2-Li, (c) ZrO_2-Ca, (d) ZrO_2-Al ở 600 °C.

Dựa trên thang đo và phân tích hình ảnh bằng phần mềm ImageJ chúng tôi tính toán được rằng, kích thước trung bình của các hạt nano chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa, sau khi xử lý nhiệt ở 600 °C có đường kính khoảng 20 nm.

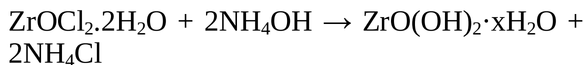
Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ủ mẫu đến hình thái của vật liệu, vật liệu được ủ ở 1000 °C trong 2 giờ. Hình 2 cho thấy khi ủ nhiệt mẫu lên 1000 °C kích thước hạt tăng mạnh. Vật liệu thu được có nhiều hình dạng khác nhau. Đối với ZrO_2 pha tạp Li^+ hạt có xung hướng hình cầu, với đường kính khoảng 1 µm. Đặc biệt khi pha tạp Ca^{2+} và Al^{3+} sau khi nung thiêu kết ở 1000°C

vật liệu đã hình thành các hạt có hình khối, hình bát diện đều chiều dài mỗi cạnh vào khoảng 1µm. Như vậy khi nung ở nhiệt độ cao ZrO_2 pha tạp Ca^{2+} và Al^{3+} có thể ổn định cấu trúc pha và kết tinh tốt hơn.



Hình 2: Ảnh SEM các mẫu (a) ZrO_2 ở 600°C, (b) ZrO_2-Li, (c) ZrO_2-Ca, (d) ZrO_2-Al ở 1000°C.

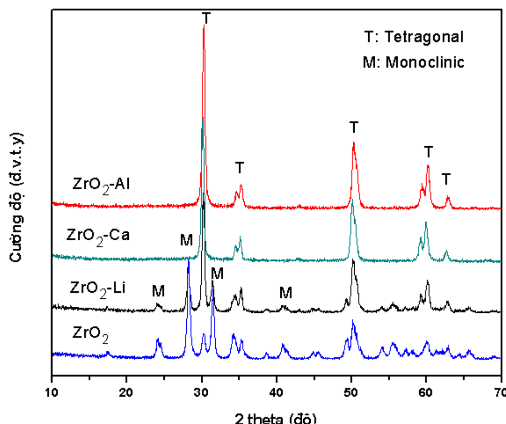
Quá trình hình thành hạt nano ZrO_2 theo phản ứng sau:


$ZrOCl_2.2H_2O + 2NH_4OH \rightarrow ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O + 2NH_4Cl$


$ZrO(OH)_2 \cdot xH_2O \rightarrow ZrO_2 + xH_2O$

Sự hình thành pha tinh thể của vật liệu ZrO_2 pha tạp các ion Li^+, Ca^{2+} và Al^{3+}.

Để hiểu rõ hơn về quá trình hình thành pha tinh thể chúng tôi tiến hành đo nhiễu xạ tia X. Từ giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 3 chỉ ra rằng.



Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X các mẫu ZrO_2, ZrO_2-Li, ZrO_2-Ca, ZrO_2-Al.

ZrO_2 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa luôn tồn tại dạng đa pha, gồm pha monoclinic và pha tetragonal. Các đỉnh nhiễu xạ quan sát được ở các góc nhiễu xạ: góc 2θ = ~ 30,2°, 35,4°, 50,3° và 60,2°, ứng với các mặt phẳng mạng (011), (200), (112) và (121) là cấu trúc của pha tetragonal của tinh thể ZrO_2 (Thẻ chuẩn JCPDS 50-1089). Pha monoclinic có các đỉnh quan sát được ở góc nhiễu xạ 28,1°(11-1), 31,4°(111) (Thẻ chuẩn JCPDS 78-1807) [13].

Khi pha tạp ion Li^+ vẫn tồn tại pha monoclinic và tetragonal. Tuy nhiên khi pha tạp ion có bán kính khác biệt với Zr^{4+} như Ca^{2+} và Al^{3+} thì ZrO_2 chỉ hình thành pha tetragonal.

Để xác định đường kính của các tinh thể chúng tôi sử dụng phương trình Dyber – Scherrer [14].

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Trong đó: d là kích thước trung bình của các vi tinh thể, k là hệ số hình dạng không thứ nguyên k = 0,9, λ là bước sóng của tia X. β là bán độ rộng của cường độ cực đại (FWHM), có đơn vị là radians, θ là góc Bragg (đơn vị là độ). Với bước sóng của tia X là 1,5406 Å, ta tính được kích thước vi tinh thể của các mẫu như sau.

Bảng 1: Kích thước tinh thể vật liệu

	2theta(độ)	β(độ)	d (nm)
ZrO_2	30,2	0,5029	16,3
ZrO_2-Li	30,2	0,4149	19,8
ZrO_2-Ca	30,2	0,4125	19,9
ZrO_2-Al	30,2	0,4519	18,2

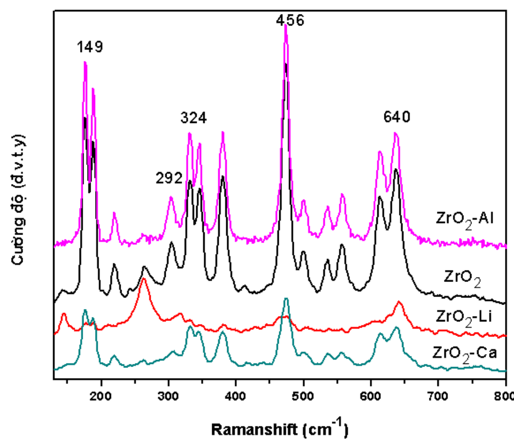
Đối với vật liệu phát quang ZrO_2 pha tetragonal có hiệu suất phát quang cao hơn hẳn so với pha monoclinic. Do đó sử dụng pha tạp ion Ca^{2+} và Al^{3+} để ổn định pha của vật liệu, được chế tạo ở nhiệt độ thấp là rất có ý nghĩa.

Phân tích phổ tán xạ Raman của mẫu ZrO_2

Để tìm hiểu rõ hơn về sự hình thành pha tinh thể chúng tôi tiến hành khảo sát phổ Raman. Bước sóng kích thích 488 nm; công suất laser 400 mW. Kết quả được chỉ ra ở hình 4. Theo lý thuyết nhóm phổ Raman của ZrO_2 có thể có 18 đỉnh , tuy nhiên một số đỉnh này không được quan sát bằng thực nghiệm. Thông thường có 6 đỉnh được quan sát trong thực tế. Các dao động của ZrO_2 Tetragonal: 155 cm^{-1} được gán là B_{1g}, 260 cm^{-1} là Eg, 320 cm^{-1} là B1g, 460 cm^{-1} là Eg, 606 cm^{-1} là B_{1g} và 641 cm^{-1} là E_g. Các dải tetragonal và monoclinic phần lớn trùng nhau,

pha monoclinic cho thấy một số đỉnh tập trung tại 183, 301, 335, 381 , 476, 536, 559, 613 và 636 cm^{-1}. Các đỉnh mạnh nằm ở mức 183, 335 và 476 cm^{-1} [15].

Phổ Raman cũng cho kết quả tương ứng với giản đồ nhiễu xạ tia X. Đó là khi không pha tạp, vật liệu ZrO_2 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa luôn tồn tại hai pha là monoclinic và tetragonal. Khi pha tạp ion Li^+ vật liệu vẫn tồn tại hai pha này, điều này có thể giải thích Li^+ có bán kính ion 0,9 Å tương đương bán kính ion của Zr^{4+} 0,86 Å chúng có thể dễ dàng thay thế ion Zr^{4+} của mạng tinh thể, không có khả năng ổn định pha tetragonal.

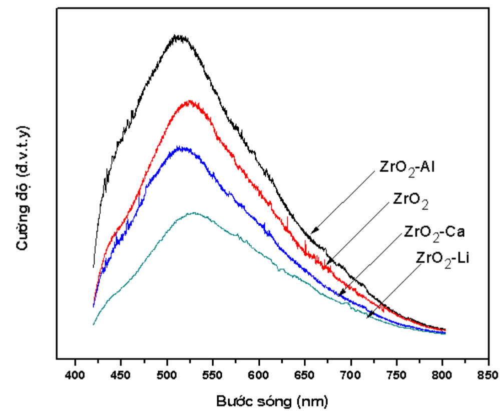


Hình 4: Phổ tán xạ Raman các mẫu ZrO_2, ZrO_2-Li, ZrO_2-Ca, ZrO_2-Al.

Hai ion Ca^{2+} bán kính 1,14 Å và Al^{3+} có bán kính 0,68 Å bán kính ion tương đối khác biệt với ion Zr^{4+} bán kính 0,86 Å dễ dàng tạo pha tetragonal.

Ảnh hưởng các ion Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+} đến sự phát quang của vật liệu ZrO_2 được chỉ ra ở hình 5. Kết quả cho thấy khi pha tạp các ion Li^+ và Ca^{2+} làm cường độ huỳnh quang của vật liệu giảm. Khi pha tạp ion Al^{3+} làm cường độ phát xạ huỳnh quang của vật liệu được tăng cường.

Cho đến nay, các nghiên cứu về sự phát quang do khuyết tật đã được nghiên cứu rộng rãi, tuy nhiên nguồn gốc của sự phát quang vẫn chưa được hiểu rõ. Không giống như phát xạ từ các vật liệu phát quang pha tạp đất hiếm, phát quang do khuyết tật rất khó để xác nhận các loại khuyết tật gây ra phát xạ và cách thức hoạt động của chúng [16]. Đối với ZrO_2 pha tạp Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+}, sự phát quang ở đây chúng tôi cho rằng có hai nguồn gốc, nguồn gốc thứ nhất do các tạp chất cacbon, trong quá trình chế tạo sử dụng chất hoạt động bề mặt CTAB, mặt dù đã xử lý nhiệt ở nhiệt độ khá cao nhưng tạp chất các bon vẫn tồn tại, có thể hàm lượng rất ít nhưng vẫn được thể hiện trong phổ FT-IR [S1]. Các khuyết tật các bon chỉ hoạt động phát quang sau khi xử lý nhiệt. Các tâm khuyết tật liên quan đến cacbon có thể được giải thích, do cacbon bao gồm một electron được định vị trong quỹ đạo 2p liên kết đơn với oxy đơn. Điều này sẽ tạo ra sự phát quang thông qua sự chuyển tiếp điện tử lớp p của cacbon và lớp p của oxy[17]. Nói chung, sự phát quang từ các khuyết tật các bon có một số đặc điểm chung, như dải phát xạ đặc trưng vào khoảng 400-700 nm, thời gian phát quang ngắn thông thường ở vào khoảng dưới 10 ns [18].



Hình 5: Phổ huỳnh quang các mẫu ZrO_2, ZrO_2-Li, ZrO_2-Ca, ZrO_2-Al.

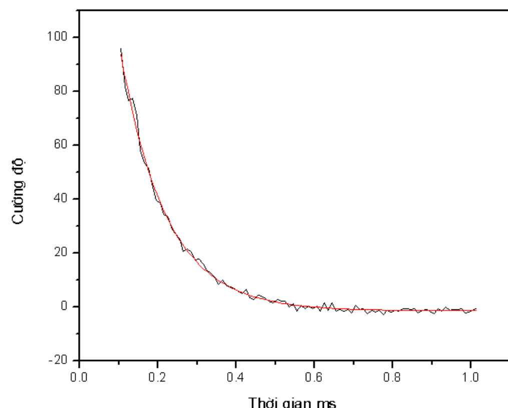
Nguồn gốc thứ hai của phát quang ZrO_2 do khuyết oxy (vacancy oxi), đây là một trong những khuyết tật phổ biến nhất trong các oxit, và thường đóng vai trò là tâm quang trong các quá trình phát quang [19]. Vì quá trình ủ có thể gây ra sự phục hồi các khuyết tật cấu trúc và loại bỏ hiệu quả các tâm kết hợp không bức xạ, nên sự phát quang liên quan đến khuyết oxy phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ và thời gian nung. Sự tái hợp của một electron dải dẫn với một vị trí khuyết oxy có thể phát ra các bức xạ vùng nhìn thấy. Hơn nữa, mỗi quá trình phát quang tái tổ hợp bao gồm các quá trình sau: ion hóa, dịch chuyển, tái tổ hợp và phát xạ. Quá trình tái hợp này dẫn đến thời gian sống dài lên đến ms. Để tìm hiểu cơ chế của phát quang chúng tôi tiến hành đo phổ thời gian sống của vật liệu.

Thời gian sống (τ) phát quang của vật liệu có thể được tính bằng công thức sau:

$$y(x) = A_1.\exp(-x/t_1) + A_2.\exp(-x/t_2)$$

Trong đó, y(x) là cường độ huỳnh quang tại thời điểm x sau khi tắt ánh sáng kích thích. A_1, A_2 lần

lượt là các tham số biểu thị các phân số của cường độ huỳnh quang được chuẩn hóa nhanh và các thành phần phân rã chậm, tương ứng. Các thành phần t_1, t_2 lần lượt là thời gian phân rã ngắn hơn và thời gian phân rã dài hơn, tương ứng. Sau khi fit đường cong suy giảm thời gian phát xạ (hình 6) theo hàm exponential, kết quả nhận được của mẫu ZrO_2-Al^{3+} có thời gian sống tương ứng là t_1 = 0,11 ms.



Hình 6: Phổ thời gian sống của mẫu ZrO_2-Al^{3+}.

Kết quả thực nghiệm thời gian sống phát quang của ZrO_2-Al^{3+} tương đối dài ở mức ms. Như vậy sự phát quang của vật liệu ZrO_2 chủ yếu do khuyết oxy gây nên.

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi đã chế tạo thành công hạt nano ZrO_2 pha tạp các ion Li^+, Ca^{2+}, Al^{3+} bằng phương pháp đồng kết tủa. Hạt nano chế tạo được có đường kính khoảng 20 nm. ZrO_2 chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa, tồn tại dạng đa pha, monoclinic và tetragonal. Khi pha tạp ion Li^+, ZrO_2 vẫn tồn tại pha monoclinic, pha tạp ion Ca^{2+} và Al^{3+} thì ZrO_2 chỉ hình thành pha tetragonal. Các hạt nano ZrO_2 phát quang mạnh ở vùng bước sóng từ 400 nm-700 nm, cực đại tại 500 nm khi được kích thích ở bước sóng 400 nm. Nguồn gốc sự phát quang của hạt nano ZrO_2 được cho là do các sai hỏng nội tại trong vật liệu, khuyết oxy gây ra. Trong các ion pha tạp, ion Al^{3+} có khả năng tăng cường sự phát quang mạnh. Kết quả cho thấy vật liệu ZrO_2 phát quang mạnh vùng màu xanh dương có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực quang điện tử mà không cần sử dụng các nguyên tố đất hiếm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ phát triển khoa học và Công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số **103.03-2017.35**.

Tài liệu tham khảo

1. Zeng, Haibo, et al, Adv. Fuct. mater, 20, 4, 561-572 (2010).

2. Singh, A. K., S. K. Singh, and S. B. Rai, RSC advances 4, 51, 27039-27061 (2014).

3. Szczeszak, Agata, et al, Journal of colloid and interface science, 481, 245-255 (2016).

4. Zur, Lidia, et al, Optical Materials 63, 95-100 (2017).

5. Nair, Ramya G., et al, Journal of Luminescence 195, 271-277 (2018).

6. Brahma, Sanjaya, and S. A. Shivashankar, Materials Letters, 164, 235-238 (2016).

7. Ghodsi, Vahid, and Pavle V. Radovanovic., Chemistry of Materials, 30, 10, 3578-3587(2018).

8. da Silva Sousa., et al, Trans Tech Publications, 869, 35-39 (2016).

9. Wang, Ruoyun, et al, Materials Science and Engineering: C, 75, 7-15(2017).

10. Cai, Chang-Jun, et al, RSC Advances 2.21, 8172-8178 (2012).

11.Kumar, Dhananjay, et al, Journal of Luminescence 203, 507-514(2018).

12. Ci, Zhipeng, et al, Optical Materials 39, 188-194(2015).

13. K. Krauel, N.M. Davies, S. Hook, S.S. Rades , J. Control Release, 106, 2, 76-87 (2005).

14. K. Kimijima, T.J. Sugimoto, Colloid. Interf. Sci., 286, 2, 520-525 (2005).

15. Ramos, Carla Müller, et al, Applied spectroscopy 69, 7, 810-814(2015).

16. K.Smits, L.Grigorjeva., et al, J. Lumin, 4, 131, 2058-2062 (2011).

17. N.S. Andreev, A.V. Emeline, V.A. Khudnev., et al, Chem. Phys. .Lett, 325, 3, 288 – 292 (2000).

18. Zhang, Cuimiao, and Jun Lin, Chemical Society Reviews, 41, 23, 7938-7961(2012).

19. Smits, K., et al, Jpn. J. Appl. Phys, 115, 21, 213520 (2014).

SYMMETRY BREAKING OF STATIONARY STATES IN COUPLED MICRO-RING RESONATORS

Tran Thi Hai[1], Nguyen Thi Dung[1], Hoang Thi Tuyen[1], Duong Xuan Nui[2], Marek Trippenbach[3], Doan Quang Tri[4], Nguyen Viet Hung[4,*]

[1]Department of Natural Sciences, Hong Duc University, 565 Quang Trung Street, Thanh Hoa;
[2]Faculty of Mechanics and Civil Engineering, Vietnam National University of Forestry, Xuan Mai, Hanoi;
[3]Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. Pasteura 5, 02-093 Warsaw, Poland;
[4]Advanced Institute for Science and Technology, Hanoi University of Science and Technology, Hanoi, Vietnam.

*Email: hungvn1102@gmail.com

Abstract:

We show results from the study of symmetry properties of stationary states in a coupled micro-ring resonator with uniform linear gain and nonlinear dissipation. In the case of homogeneous states, we found that the symmetry of the field located in two rings of the resonator may be broken in some regimes of parameters. For inhomogeneous states, we observed translational symmetry breaking - the positions of such states are shifted by constants depending on the initial perturbations. We applied linear stability analysis to investigate the stability of the homogeneous states. The conclusions of the analysis are well confirmed by numerical simulations. The inhomogeneous states can not be found analytically but the characteristics of symmetry breaking of these objects are considered in detail.

Keywords: Micro-ring resonators, Bose-Einstein Condensate, Stability, Symmetry breaking.

INTRODUCTION

Micro-ring resonators are popular in the field of photonics due to their important roles in the operations of many photonics devices. They are crucial for light switches, micro-lasers as well as for controlling the dispersion and nonlinearities of waveguides in integrated photonics circuits [1-4]… Ring-shaped structures were also proven to be of attraction in the studies of atomic Bose-Einstein condensations (BECs) [5-8]. For the case of BECs trapping in doubly circular magnetic potential, one can observe currents of quantum gases flowing between the rings, and can investigate their interactions in the presence of several kinds of defects. The traps with ring geometry are also considered in the physics of exciton polariton condensates [9]. The theoretical model of coupled micro-ring resonators based on the coupled Gross-Pitaevskii equations with cyclic boundary condition [10,11]. Here we assumed the existence of nonlinear loss, which can be explainded as two-photon absorbtion process in optics, as well as the inelastic two-body collisions of atoms in the BECs. The linear gain term corresponds to the pumping of external laser into active optical medium, or, the adding of atoms into the trap by laser cooling techniques.

MODEL

We consider a coupled micro-ring resonator whose evolution of the local fields is governed by the following equations

$$\frac{\partial \Psi_1}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \Psi_1}{\partial x^2} - \gamma\Psi_1 + (1 - i\Gamma)|\Psi_1|^2\Psi_1 - c\Psi_2 \quad (1.a)$$

$$\frac{\partial \Psi_2}{\partial t} = -\frac{\partial^2 \Psi_2}{\partial x^2} - \gamma\Psi_2 + (1 - i\Gamma)|\Psi_2|^2\Psi_2 - c\Psi_1 \quad (1.b)$$

Besides the Kerr nonlinearity and dispersion terms, we adopted here the linear gain and nonlinear loss which are characterized by parameters γ and Γ, respectively. The coupling between two rings of the resonator is denoted by parameter c. The equations (1.a-b) are in the dimensionless form and two variables x and t corresponding to normalized spatial and time. Due to the ring-shaped structure, the periodic boundary conditions should be used for the above equations. Without loss of generality, we assume the range of spatial variable $x \in (-\pi, \pi)$.

SYMMETRY BREAKING OF HOMOGENEOUS STATES

A. Analytical solutions

The stationary homogeneous solutions of the equations (1.a-b) are sought in the form of

$$\Psi_1 = \Omega_1 e^{i(\kappa x-\beta t)+\theta} \quad , \quad \Psi_2 = \Omega_2 e^{i(\kappa x-\beta t)-\theta} \quad (2)$$

As it was discussed in detail in the Ref. [12], there are three kinds of homogeneous solutions. The system (1) supports symmetric, anti-symmetric and asymmetric states. The first two kinds are obtained when $\Omega_1=\Omega_2$. The symmetric solution corresponds to $\theta = 0$ while the anti-symmetric ones takes $\theta = \pi/2$. The amplitudes of both solutions can be found easily $\Omega_1 = \Omega_2 = \sqrt{\gamma/\Gamma}$ as well as their propagation constants $\beta_\pm = \gamma/\Gamma + \kappa^2 \pm c$. Here + and − stand for symmetric and anti-symmetric solutions, respectively. For the sake of convenience, we introduce the renormalized propagation constant $\tilde{\beta} = (\beta - \kappa^2)/\gamma$ and the renormalized coupling constant $\tilde{\gamma} = \gamma/c$. Accordingly, the renormalized propagation constants for symmetric (+) and anti-symmetric (−) states now read $\tilde{\beta}_\pm = 1/\Gamma \pm \tilde{c}$. It turns out that the system (1.a-b) supports two branches of asymmetric solutions. Their renormalized propagation constants can be written as follows

$$\tilde{\beta}_\pm^{(a)} = \frac{3\Gamma^2 - 1 \pm \sqrt{(\Gamma^2-1)^2 - 8\tilde{c}\Gamma^2(\Gamma^2-1)}}{2\Gamma(\Gamma^2-1)} \quad (3)$$

The field amplitudes of the (+) and (-) asymmetric solutions read

$$\Omega_{1,\pm}^2 = \frac{\gamma}{2}\left(\tilde{\beta}_\pm^{(a)} - \sqrt{\frac{2\tilde{\beta}_\pm^{(a)}}{\Gamma} - \left(\tilde{\beta}_\pm^{(a)}\right)^2}\right)$$
$$\Omega_{2,\pm}^2 = \frac{\gamma}{2}\left(\tilde{\beta}_\pm^{(a)} + \sqrt{\frac{2\tilde{\beta}_\pm^{(a)}}{\Gamma} - \left(\tilde{\beta}_\pm^{(a)}\right)^2}\right) \quad (4)$$

and the corresponding phase mismatches are given by

$$\cos^2(2\theta_\pm) = \frac{\tilde{\beta}_\pm^{(a)}}{2\tilde{c}^2}\left(\tilde{\beta}_\pm^{(a)} - \frac{1}{\Gamma}\right) \quad (5)$$

In the Ref. [12], behavior of the above states with respect to the change of parameters was considered. It is worthy to emphasize that the existence of asymmetric states represents the spontaneous symmetry breaking in the coupled micro-ring resonator.

B. Linear stability analysis

It is important to investigate stability of the stationary states found in the previous section. In order to test their stability, here we applied the linear stability analysis. The perturbed wave function is expressed as

$$\Psi_\alpha = e^{i(\kappa x-\beta t)}\left(\Omega_\alpha e^{(-1)^\alpha i\theta} + e^{\lambda t}U_\alpha(x) + e^{\lambda^* t}V_\alpha^*(x)\right) \quad (6)$$

where λ is the linear spectrum and $|U|, |V| \ll \Omega_\alpha$. The solution is unstable if there is any $\mathrm{Re}(\lambda) > 0$ in the spectrum. Substituting (6) in equations (1.a-b), linearizing with respect to the perturbations taken in the form $\{U, V\} \sim e^{i\kappa x}$, we obtain the linear eigenvalue problem

$$\hat{L}(U_1, V_1, U_2, V_2)^T = \lambda(U_1, V_1, U_2, V_2)^T \quad (7)$$

Where

$$\hat{L} = \begin{pmatrix} \chi_1 & \rho_1^* & -ic & 0 \\ \rho_1 & \chi_1^* & 0 & ic \\ -ic & 0 & \chi_2 & \rho_2^* \\ 0 & ic & \rho_2 & \chi_2^* \end{pmatrix}$$

with ($\alpha = 1, 2$)

$$\chi_\alpha = i(\beta - (k+\kappa)^2 - 2\Omega_\alpha^2) + \gamma - 2\Gamma\Omega_\alpha^2$$

and $\rho_\alpha = \Omega_\alpha^2 e^{(-1)^\alpha 2i\theta}(i - \Gamma)$. The stability of stationary solutions can be concluded by solving the eigenvalue problem (7). In the Ref. [12], the stability properties of symmetric and anti-symmetric states were studied in detail. The anti-symmetric states are always stable while there is a window of instability for the symmetric ones. The stability of asymmetric states was not considered yet.

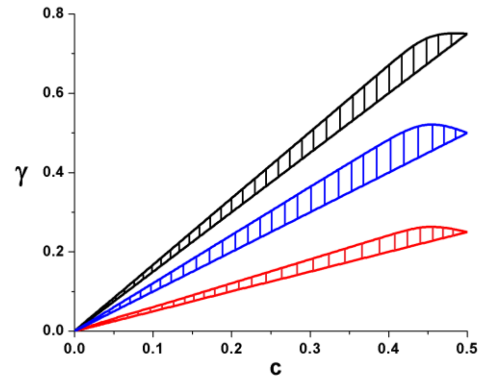


Figure 1: Areas of stable asymmetric states with different values of parameters.

In this paper, we examine the stability of asymmetric states by solving the problems (7) numerically. We do the diagonalization by smooth varying the parameters and collected the results in Figure 1. One should notice that the (+) asymmetric states are always unstable. There exist small areas of parameters where we can find the (-) stable asymmetric states (as shown in the Figure 1).

In the three thin areas marked by different colors, we show the regimes of values of governing parameters where the system supports stable asymmetric states. The red area represents

the stable asymmetric with $\Gamma = 0.5$ while the blue and black one correspond to the cases of $\Gamma = 1$ and $\Gamma = 1.5$, respectively. Outside of these areas the asymmetric states become unstable.

This result is carried out by means of linear stability analysis and we need to confirm by direct numerical simulations.

In numerical simulations, we initially set up the system at an unstable symmetric state with an additional perturbation. We then involve the equations (1.a-b) using the Split-step Fourier method [12]. Due to the instability, in the course of evolution, the system will turn into another state. The final destination is reached after a long enough time of simulation.

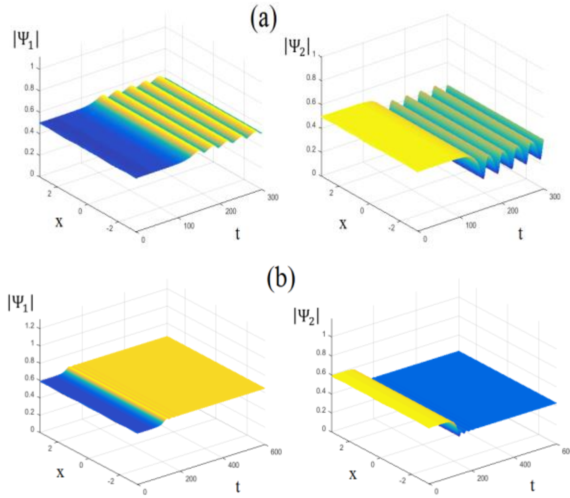


Figure 2. Evolutions of unstable symmetric states ending up with (a) unstable and (b) stable asymmetric states.

We show in the Figure 2 two typical examples of numerical simulations. The panel (a) illustrates the situation when the unstable symmetric state turns into an unstable asymmetric state during evolution. Here the parameters are $\Gamma = 1$, $\gamma = 0.25$ and c=0.2.

In the panel (b) the evolution of the system starting from unstable symmetric state and ending up with a stable asymmetric state is presented. Here the values of parameters are $\Gamma = 1$, $\gamma = 0.35$ and c=0.3.

After doing numerical simulations at the points in the areas marked by linear stability analysis, we conclude that both methods are in good agreement.

C. Diagrams of symmetry breaking

We now analyze the feature of symmetry breaking of the above asymmetric states. The symmetry breaking characteristics can be identified by constructing the diagram of stable states. For the sake of convenience, we introduce here the asymmetry parameter

$$\upsilon = \pm\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2} = \pm\sqrt{\frac{2}{\beta_-^{(a)}\Gamma} - 1} \qquad (8)$$

where

$$N_\alpha = \int_{-\pi}^{\pi} |\Psi_\alpha|^2 dx$$

are the powers of the field located in the two rings.

In the Figure 3 we present the diagrams of stability for stable symmetric, anti-symmetric and (-) asymmetric states.

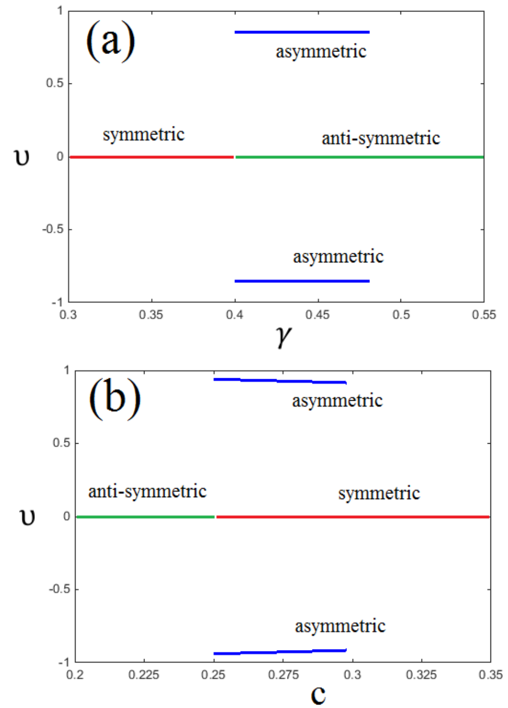


Figure 3. Diagrams of stable states of the system.

In the panel (a) we fixed $\Gamma = 1$ and c=0.4 while varied the value of γ. One clearly sees that at the small values of linear gain, the system supports only stable symmetric states. When the gain approaches a critical value, the symmetric states become unstable and bifurcate to either anti-symmetric or (-) asymmetric states. There is a range of gain where we can observe coexistence of both stable anti-symmetric and asymmetric states.

In the panel (b) we keep $\Gamma = 1, \gamma = 0.3$ and change the strength of coupling c. As we can see, in the cases of weak coupling the system supports only stable anti-symmetric states. When the coupling being strong, the system bifurcates to (-) asymmetric or symmetric states. There exists also the range of coupling where we can obtain both stable symmetric and asymmetric states.

SYMMETRY BREAKING OF INHOMOGENEOUS STATES

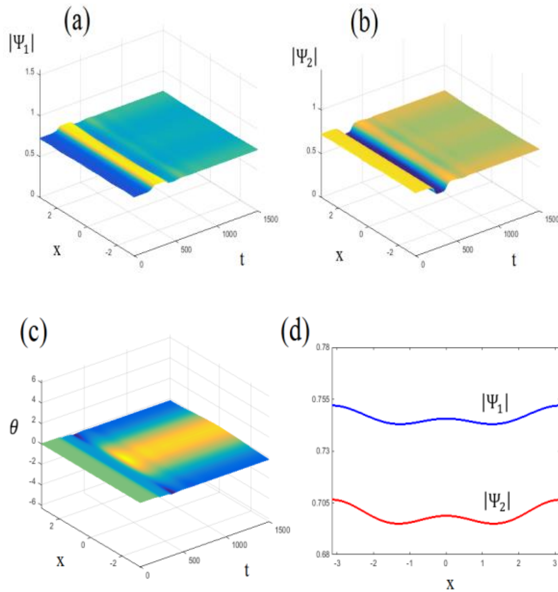


Figure 4. Evolution of an unstable symmetric state ending up with stable inhomogeneous state.

There exists another kind of stationary state of the system in which the distributions of the field along the rings are inhomogeneous. Unfortunately, these solutions cannot be sought analytically. We can only find them by means of numerical simulations with the same procedure presented in the previous sections.

We illustrate in the Figure 4 an example of such states. Starting from an unstable symmetric state, the system approached inhomogeneous one after a long time of nonlinear evolution. In the panels (a) and (b), the moduli of wave-functions in two rings are shown. The panel (c) indicates the behavior of relative phase between the functions. We observe that, after short time of dynamics, the system undergoes transition and then slowly goes to inhomogeneous state. The forms of wave-functions of this state are presented in the panel (d). Here the values of parameters are $\Gamma = 1, \gamma = 0.525$ and c=0.5.

The inhomogeneous states exhibit another symmetry breaking feature. Depending on the initial perturbation, the inhomogeneous state can form spontaneously along the rings. Position of the state is shifted by a constant. This is called translational symmetry breaking and is illustrated in the Figure 5.

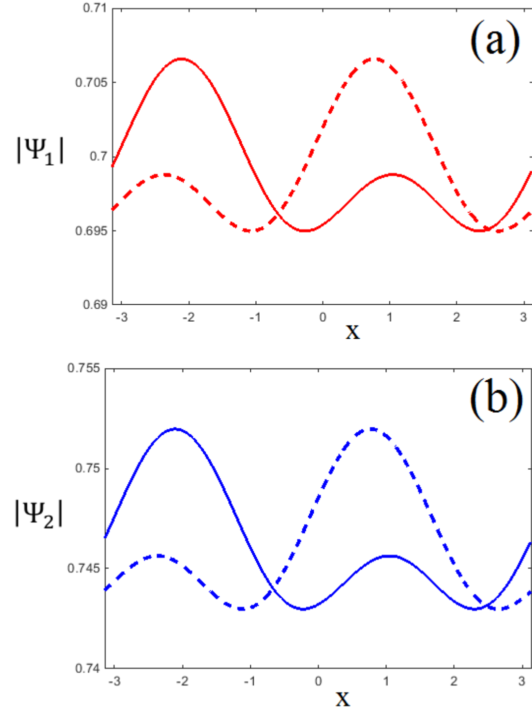


Figure 5. Translational symmetry breaking of inhomogeneous state under different initial perturbations.

In the panels (a) and (b) we show the moduli of wave-functions of the state along the rings. The values of parameters are the same as in the Figure 4. Here we performed two simulations, starting from the same unstable symmetric state but adding different perturbations. The solid curves show the results of simulation when we put two times stronger of perturbation than the dashed ones. One can conclude that the obtained inhomogeneous states are shifted along the rings by a constant.

CONCLUSIONS

In this work, we investigated the symmetry breaking features of stationary states of a coupled micro-resonator with linear gain and nonlinear absorption. We constructed diagrams of stability of homogeneous states and indicated the regimes of parameters where the stable ones are supported. We also considered translational symmetry breaking of inhomogeneous states.

Acknowledgments

This work is financial supported by National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under the Grant number 103.01-2017.55.

References

1. Braginsky, V. B., Gorodetsky, M. L. & Ilchenko, V. S., Phys. Rev. A 137, 393 (1989).

2. Blom, F. C., van Dijk, D. R., Hoekstra, H. J., Driessen, A. & Popma, Th. J. A., Appl. Phys. Lett. 71, 747 (1997).

3. Knight, J. C., Driver, H. S. T., Hutcheon, R. J. & Robertson, G. N, Opt. Lett. 17, 1280 (1992).

4. Yamamoto, Y. & Slusher, R. E., Phys. Today 46, 66 (1993)

5. Ryu, C. et al., Phys. Rev. Lett. 99, 260401 (2007).

6. Weiler, C. N. et al, Nature (London) 455, 948 (2008).

7. Murphy, B. et al., Phys. Rev. Lett. 106, 130401 (2011).

8. Eckel, S. et al., Nature 506, 200 (2014).

9. Liu, G., Snoke, D.W., Daley, A., Pfeiffer, L.N., West, K., PNAS 112, 2676 (2015).

10. Saito, H. & Ueda, M., Phys. Rev. Lett. 93, 220402 (2004).

11. Bludov, Y. V. & Konotop, V. V., Phys. Rev. A 75, 053614 (2007).

12. Hung, N.V., Zegadlo, K.B., Ramaniuk, A., Konotop, V.V., Trippenbach, M., Sci. Rep., 7, 4089 (2017).

CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT HUỲNH QUANG CATỐT CỦA THANH NANO ZnS/ZnO

Nguyễn Khả Minh[1,2,3], Đỗ Quang Trung[1,2*], Phạm Thành Huy[1,2]

[1] Viện Nghiên cứu Tiên tiến PHENIKAA, Trường Đại học PHENIKAA, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội
[2]Viện Nghiên cứu & Công nghệ PHENIKAA, Tập Đoàn Phượng Hoàng Xanh A&A, 167 Hoàng Ngân, Hà Nội
[3]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: trung.doquang@phenikaa-uni.edu.vn

Tóm tắt:

Thanh nano ZnS/ZnO được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt đồng thời bột ZnS và ZnO ở nhiệt độ 1250 °C trên đế Si/SiO_2 trong thời gian 45 phút. Thanh ZnS/ZnO hình thành với cấu trúc tinh thể lục giác đặc trưng cho cả hai pha ZnS và ZnO và có kích thước phân bố trung bình từ 50 - 500 nm. Phổ huỳnh quang catốt đo tại nhiệt độ phòng cho thấy các đỉnh phát xạ trong vùng nhìn thấy liên quan đến các phát xạ do sai hỏng trong mạng nền và phát xạ bờ vùng của cả hai pha vật liệu ZnS và ZnO ở các bước sóng tương ứng là 337 và 372 nm. Ngoài ra, bằng cách sử dụng phương pháp FIT các đỉnh phổ bằng hàm Gauss cho thấy trong mẫu tồn tại pha vật liệu lai ZnSO cho phát xạ tại bước sóng 345 nm. Các kết quả nghiên cứu nhận được cho thấy tiềm năng ứng dụng của loại vật liệu này trong lĩnh vực quang điện tử như trong chế tạo laser tử ngoại và điốt phát quang ánh sáng trắng.

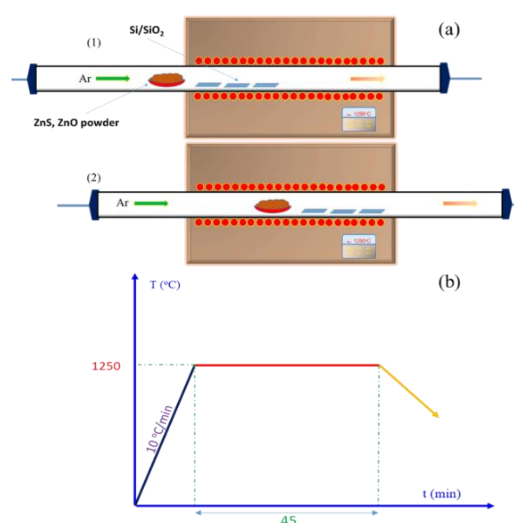
Từ khoá: Thanh nano ZnS/ZnO, huỳnh quang catốt, phát xạ gần bờ vùng, vật liệu lai ZnSO.

GIỚI THIỆU

Các cấu trúc nano dị thể một chiều ngày càng thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của cả các nhà nghiên cứu khoa học cơ bản và ứng dụng bởi chúng thể hiện nhiều tính chất mới mà ở các cấu trúc đơn chất không có [1–4]. Trong một vài thập kỷ gần đây, các nhà nghiên cứu đã nỗ lực tìm cách biến tính bề mặt, lai hóa các vật liệu nano chức năng như 0 chiều (0D), 1 chiều (1D), 2 chiều (2D) nhằm cải thiện các tính chất của chúng và tăng cường khả năng ứng dụng trong nhiều các lĩnh vực khác nhau [5–8]. ZnS và ZnO đều là bán dẫn vùng cấm rộng và có tính chất vật lý gần giống nhau (3,7 eV đối với ZnS và 3,3 eV đối với ZnO và cả hai đều có năng lượng liên kết exciton cao tại nhiệt độ phòng), chúng là những vật liệu tiềm năng cho ứng dụng trong các lĩnh vực như quang điện tử, cảm biến [9,10]. Có nhiều phương pháp vật lý, hóa học để chế tạo các cấu trúc vật liệu nano một chiều như phương pháp thủy nhiệt [11], phương pháp lắng đọng hóa học từ pha hơi [12], phương pháp hỗ trợ laser và phương pháp bốc bay nhiệt [13]. Để chế tạo các cấu trúc nano dị thể ZnS/ZnO có thể thực hiện như chế tạo ZnO trước, sau đó sulfur hóa một phần thành ZnS hoặc ngược lại. ZnS/ZnO cũng có thể thực hiện bằng cách bốc bay đồng thời bột ZnO và S… Các công bố gần đây cũng cho việc chế tạo được vật liệu dị thể ZnS/ZnO hoặc vật liệu lai ZnSO có thể tạo ra nhiều tính chất mới mẻ như cải thiện được tính chất huỳnh quang [5], tăng khả năng nhạy khí, nhạy quang đối với các cảm biến...[14–19], do vậy chúng vẫn là những vật liệu hứa hẹn cho ứng dụng trong chế tạo các linh kiện quang điện tử như laser tử ngoại, pin mặt trời, điốt phát quang ánh sáng trắng… [20–22].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt đồng thời để chế tạo các thanh nano ZnS/ZnO và nghiên cứu một cách hệ thống về hình thái cấu trúc và tính chất quang của vật liệu chế tạo được.

THỰC NGHIỆM

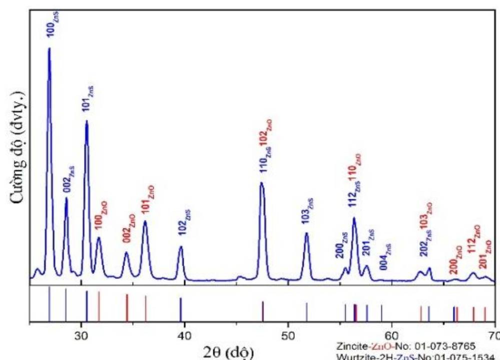


Hình 1. Sơ đồ nguyên lý của hệ bốc bay nhiệt sử dụng để chế tạo thanh nano ZnS/ZnO.

Thanh nano ZnS/ZnO được chế tạo bằng phương pháp bốc bay nhiệt đồng thời hai vật liệu nguồn ZnS (Merck, độ sạch > 97,5%) và ZnO (Merck, độ sạch > 99 %) được pha trộn với tỷ lệ 1:2. Ban đầu hỗn hợp 1 gam hỗn hợp bột ZnS, ZnO được cho vào thuyền oxit nhôm, sau đó được đưa vào gần tâm ống thạch anh. Các phiến Si/SiO_2 với kích thước 1×1cm được đưa vào phía sau thuyền oxit nhôm xuôi theo chiều khí thổi sao cho cách thuyền gần nhất 4 cm. Ống thạch anh sau đó được đưa vào trong lò ống nằm ngang (Nabertherm furnace B100), được bịt kín 2 đầu và đặt tại vị trí ban đầu sao cho thuyền oxit nhôm nằm ngoài miệng lò (Hình 1a-1**)**. Lò được cài đặt chương trình tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng lên 1250 °C với tốc độ nâng nhiệt là 10 °C/phút và với lưu lượng khí Ar thổi qua lò là 100 sccm. Khi nhiệt độ lò tăng lên tới 1200 °C, lưu lượng khí Ar thổi quan lò được điều chỉnh giảm xuống 50 sccm và đẩy từ từ ống thạch anh vào trong lò sao cho vị trí của thuyền oxit nhôm nằm ở tâm lò (Hình 1a-2). Quá trình bốc bay được thực hiện trong khoảng thời gian 45 phút, sau đó lò được làm nguội tự nhiên xuống nhiệt độ phòng (Hình 1b). Kết quả thu được là một lớp bột màu trắng xám trên bề mặt các phiến Si/SiO_2. Sản phẩm thu được được phân tích hình thái bề mặt và thành phần hóa học cũng như phổ huỳnh quang catốt bằng thiết bị hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM-JEOL/JSM-7600F) kết hợp với hệ huỳnh quang catốt CL4 của Gatan, phân tích cấu trúc bằng hệ nhiễu xạ tia X (Rigaku D/MAX-2500/PC với nguồn phát tia X Cu Kα (λ = 0,154 nm)). Các kết quả nghiên cứu về hình thái cấu trúc và tính chất quang cũng như cơ chế hình thành các thanh nano ZnS/ZnO sẽ được thảo luận chi tiết dưới đây.

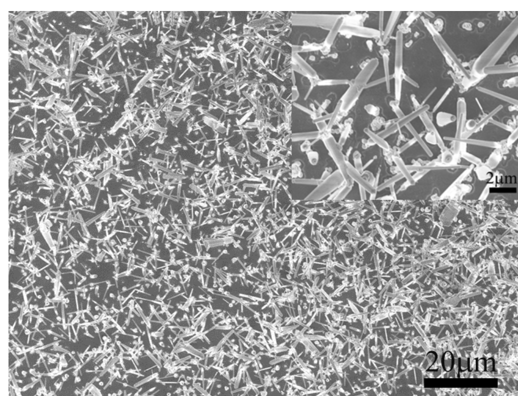
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ nhiễu xạ tia X của thanh nano ZnS/ZnO sau khi chế tạo được thể hiện trên hình 2.



Hình 2. Phổ XRD của thanh nano ZnS/ZnO.

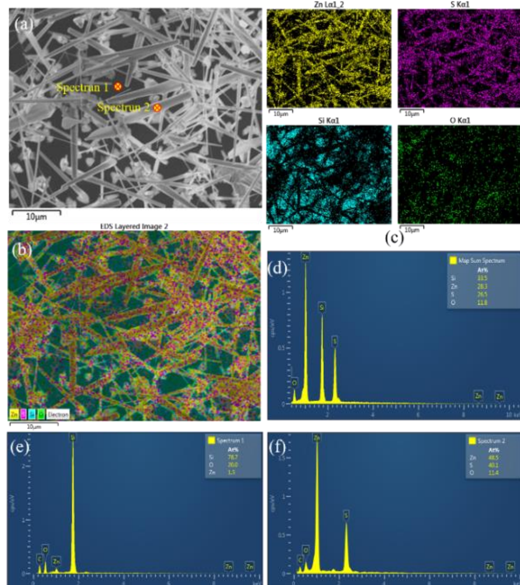
Trên phổ XRD cho thấy tất cả các đỉnh quan sát được đều thuộc pha tinh thể lục giác của ZnS và ZnO tương ứng theo thẻ chuẩn JCPDS 01-075-1534 và JCPDS 01-073-8765 [4,23]. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho pha ZnS tại các mặt (100), (002) và (101) tương ứng với góc 2θ là 26,9; 28,6; 30,5 và các mặt đặc trưng cho pha ZnO (100), (002) và (101) tương ứng với góc 2θ là 31,7; 34,3; 36,2. Kết quả phổ XRD cũng cho thấy các đỉnh nhiễu xạ của pha tinh thể ZnS có cường độ mạnh, chiếm ưu thế hơn so với pha tinh thể lục giác ZnO, điều đó chứng tỏ rằng với tỷ lệ ZnS/ZnO = 1/2 bốc bay đồng thời ở nhiệt độ 1250 ^{o}C thì vật liệu ZnS vẫn bay hơi nhiều hơn do nhiệt độ nóng chảy của ZnS thấp hơn ZnO [9,24]. Ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho hai pha tinh thể vật liệu mong muốn chế tạo là ZnS và ZnO, chúng tôi không quan sát thấy bất cứ đỉnh nhiễu xạ liên quan đến đế hoặc các pha lạ nào khác.



Hình 3. Ảnh FESEM của thanh nano ZnS/ZnO.

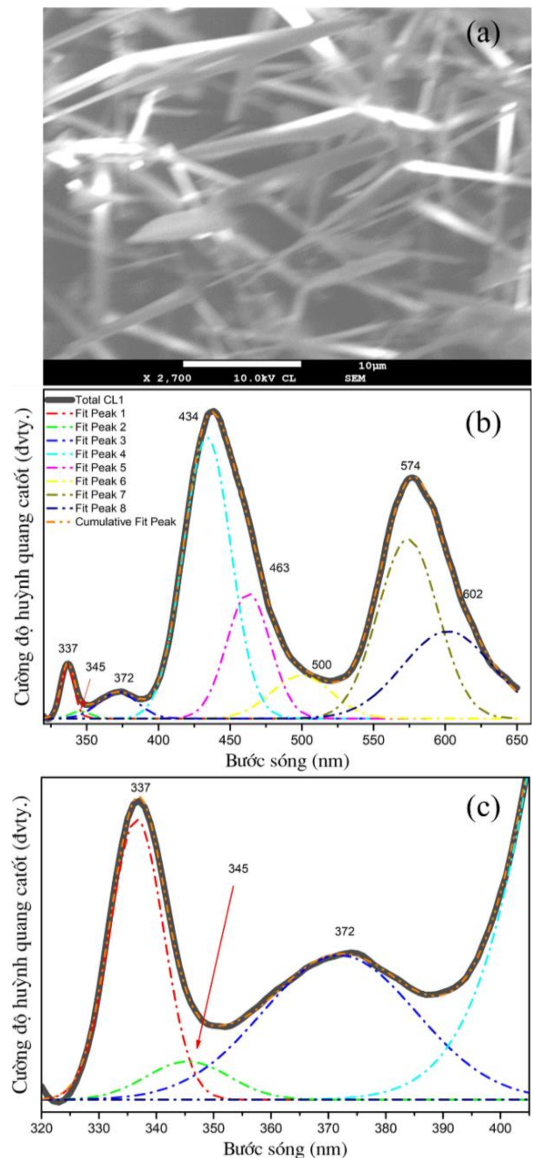
Hình 3 là ảnh FESEM của thanh nano ZnS/ZnO nhận được sau khi nuôi. Có thể thấy, các thanh ZnS/ZnO mọc trên đế Si/SiO_2 một cách ngẫu nhiên, không theo một định hướng ưu tiên nào cụ thể. Thanh ZnS/ZnO nhận được có dạng đường kính chân thanh lớn và giảm dần về phía đầu thanh. Do trong quá trình nuôi, chúng tôi không sử dụng kim loại xúc tác, việc hình thành các thanh nano ZnS/ZnO trên đế Si/SiO_2 có thể được giải thích theo cơ chế mọc hơi – rắn (VS) trong đó bột ZnS ban đầu bay hơi ở nhiệt độ cao, hơi Zn được khí mang đưa đến vùng nhiệt độ thấp, lắng đọng trên đế Si/SiO_2. Do nhiệt độ tại vùng đặt đế còn đủ cao, Zn tương tác với đế SiO_2 hình thành nên các mầm ZnO, quá trình lắng đọng tiếp theo hình thành nên đồng thời hai pha ZnS và ZnO trong cùng một thanh ZnO. Ngoài ra, ôxy dư trong buồng phản ứng hoặc trong khí mang cũng có thể là nguyên nhân tạo nên pha

ZnO trong các mẫu nhận được. Khi quan sát ở độ phân giải cao hơn, đường kính của các thanh nano ZnS/ZnO có thể được xác có giá trị trung bình khoảng từ 50 nm đến hơn 500 nm và chiều dài cỡ khoảng vài đến vài chục micromét.



Hình 4. Ảnh FESEM (a); ảnh điện tử EDS mapping (b); ảnh mapping của các thành phần hóa học (c); phổ EDS và thành phần các nguyên tố hóa học toàn phổ (d); và phổ EDS tại các vị trí đánh dấu trên ảnh FESEM (e, f).

Hình 4 là ảnh FESEM của mẫu ZnS/ZnO trong đó đánh dấu hai vị trí đo phổ EDS để xác định thành phần hóa học (một vị trí trên thanh ZnS/ZnO (spectrum 2) và một vị trí trên đế (spectrum1)) và ảnh điện tử thể hiện các lớp các nguyên tố của vật liệu cũng như ảnh mapping EDS các thành phần nguyên tố hóa học Zn, S, Si và O. Kết quả nhận được cho thấy các nguyên tố Zn, S, O phân bố khá đồng đều trên các thanh nano ZnS/ZnO (Hình 4b và 4c). Tỷ lệ thành phần hóa học các nguyên tố ghi nhận được trên phổ EDS mapping là Zn: 28,3%, S: 26,5%, O: 11,8% và Si: 33,5%. Trong đó Si được xác định là đóng góp của đế. Để xác định chính xác hơn thành phần hóa học của thanh nano ZnS/ZnO và ảnh hưởng của đế, chúng tôi đã tiến hành đo phổ EDS tại hai vị trí đánh dấu trên ảnh FESEM (Hình 4a). Kết quả cho thấy tại vị trí trên đế, tỷ lệ thành phần các nguyên tố hóa học nhận được tương ứng là: Si: 78,7%, O: 20,0%, Zn: 1,3% (Hình 4e), trong khi đó giá trị nhận được trên thanh ZnS/ZnO tương ứng là: Zn: 48,5%, S: 40,1%, O: 11,4% (Hình 4f). Như vậy, thành phần hóa học của thanh ZnS/ZnO chỉ bao gồm ba nguyên tố là Zn, S và O.



Hình 5. Ảnh CL (a); phổ CL đo ở chế độ toàn phổ được FIT bởi hàm Gauss (b); và phổ CL đo trong vùng UV (c).

Hình 5 là ảnh và phổ CL của thanh nano ZnS/ZnO. Ảnh CL hình 5a cho thấy, nền Si không phát xạ do đó có màu tối hơn so với các thanh nano ZnS/ZnO. Phổ CL (Hình 5b) đo ở chế độ toàn phổ (Total CL1: Phát xạ do tổng tất cả các thanh nano, đế phát ra trong vùng khảo sát) cho thấy mẫu phát xạ dải rộng bao trùm cả hai vùng tử ngoài và nhìn thấy. Bằng cách sử dụng hàm Gauss để FIT các đỉnh, chúng tôi xác định được 5 dải phát xạ riêng biệt có cực trị tương ứng tại các bước sóng 434, 463, 500, 574 và 602 nm. Trong đó, đỉnh 434 và 463 nm có

nguồn gốc từ các sai hỏng trong mạng nền ZnS liên quan đến các nút khuyết lưu huỳnh (V_S) hoặc lưu huỳnh điền kẽ (I_S) [25]; đỉnh 500 nm liên quan đến sai hỏng trong mạng nền ZnO [26,27]. Đỉnh phát xạ 574 nm thường được giải thích có nguyên nhân từ ion tạp Mn^{2+} trong nền ZnS [28], tuy nhiên trong trường hợp này do chúng tôi không sử dụng Mn trong quá trình nuôi, nguyên nhân của đỉnh phát xạ này có thể là do các trạng thái ion hóa của nút khuyết oxy V_O^+; đỉnh phát xạ 602 nm có nguồn gốc từ trạng thái ion hóa nút khuyết oxy V_O^{++} gây ra [4,25,29]. Trong vùng UV (xem Hình 5c) kết quả phân tích cho 3 đỉnh phát xạ tại các bước sóng 337, 345 và 372 nm. Trong đó, hai đỉnh phát xạ 337 và 372 nm tương ứng có nguồn gốc do chuyển mức gần bờ vùng (NBE) của ZnS và ZnO [6,11,21]. Đỉnh phát xạ 345 nm theo công bố của các nhóm nghiên cứu trước đó có nguồn gốc từ lớp biên giữa hai pha ZnS, ZnO tạo thành lớp vật liệu lai $ZnS_{1-x}O_x$ [4,6,21]. Như vậy kết hợp với các phép đo XRD, EDS và phép đo phổ huỳnh quang catốt chúng tôi có thể kết luận thành phần của các thanh nano chế tạo ngoài hai pha tinh thể ZnS và ZnO, còn có pha lai ZnSO. Do sự thay đổi thành phần hóa học trong pha lai ZnSO, độ rộng vùng cấm của vật liệu nhận được thay đổi có giá trị nằm giữa giá trị độ lớn vùng cấm của ZnS và ZnO, tạo nên dải phát xạ mới có cực đại tại bước sóng ~ 345 nm.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công thanh nano ZnS/ZnO bằng phương pháp bốc bay nhiệt đồng thời hai nguồn vật liệu ZnS và ZnO. Thanh nano ZnS/ZnO kết tinh tốt thể hiện đặc tính của cả hai pha tinh thể lục giác của ZnS và ZnO. Phổ huỳnh quang catốt đo tại nhiệt độ phòng cho thấy ngoài các đỉnh phát xạ do sai hỏng mạng nền và phát xạ đặc trưng cho phát xạ bờ vùng của hai pha ZnS và ZnO, chúng tôi còn quan sát được đỉnh phát xạ tại bước sóng 345 nm được cho là có nguồn gốc từ pha vật liệu lai ZnSO. Với khả năng phát xạ dải rộng trong cả vùng nhìn thấy và tử ngoại, đặc biệt khả năng phát quang trong vùng tử ngoại ở nhiệt độ phòng, vật liệu chế tạo được có tiềm năng ứng dụng trong chế tạo laser tử ngoại. Ở đây, để khẳng định khả năng ứng dụng, việc nghiên cứu điều khiển độ rộng vùng cấm của pha lai ZnSO thông qua điều chỉnh/thay đổi tỷ lệ thành phần của hai pha ZnS và ZnO trong mẫu sẽ cần phải được tiếp tục nghiên cứu một cách hệ thống.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.365.

Tài liệu tham khảo

[1] H. Kumarakuru, D. Cherns, Journal of Solid State Chemistry, J. Solid State Chem. 199, pp. 109–115 (2013).

[2] A. Tiwari, S.J. Dhoble, Cryst. Growth Des., 17, 1, pp. 0–73 (2016).

[3] S. Young, C.J. Yoon, K. Hee, O. Kyu, Y. Jang, J. Hyeok, S. Joon, Y. Park, S.C. Won, S. Seo, G. Lee, K.M. Nam, J. Am. Ceram. Soc., 100, 9 pp. 1–10 (2017).

[4] M. Montes, A. Sanz-marco, S. Rita, Electrochimica Acta, 269, pp. 553–559 (2018).

[5] J.K. Lee, G.J. Sun, W.S. Lee, S.K. Hyun, K.K. Kim, S.B. Choi, C. Lee, Sci. Rep. 7, pp. 1–8 (2017).

[6] H.Y. Yang, S.F. Yu, J. Yan, L.D. Zhang, Appl. Phys. Lett. 96, pp. 2–4 (2010).

[7] M. Hafeez, T. Zhai, A.S. Bhatti, Y. Bando, D. Golberg, J. Phys. Chem. C. 116, pp. 8297–8304 (2012).

[8] W. Xia, L. Guan, X. Zeng, J. Yang, H. He, Y. Cao, J. Phys. D. Appl. Phys. 52, pp. 1361-6463 (2019).

[9] X. Fang, Y. Bando, U.K. Gautam, T. Zhai, H. Zeng, X. Xu, M. Liao, D. Golberg, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, pp. 190-223 (2009).

[10] P. Guo, J. Jiang, S. Shen, L. Guo, Int. J. Hydrogen Energy. 38, pp.13097–13103 (2013).

[11] H. Zhang, R. Xie, T. Sekiguchi, X. Ma, D. Yang, Mater. Res. Bull. 42, pp. 1286–1292 (2007).

[12] N. Wang, Y. Cai, R.Q. Zhang, Mater. Sci. Eng. R Reports. 60, pp. 1–51 (2008).

[13] K.M. Sulieman, X. Huang, J. Liu, M. Tang, Smart Mater. Struct. 16, pp. 89–92 (2007).

[14] E. Zheng, Y. Wang, J. Song, X. Wang, W. Tian, G. Chen, T. Miyasaka, J. Energy Chem. 0, pp. 1–7 (2017).

[15] Y. Piña-pérez, O. Aguilar-martínez, P. Acevedo-peña, S. Oros-ruíz, F. Galindo-hernández, R. Gómez, F. Tzompantzi, Applied Catal. B, Environ. 230, pp. 125-134 (2018).

[16] X.L. Yu, J.G. Song, Y.S. Fu, Y. Xie, X. Song, J. Sun, X.W. Du, J. Phys. Chem. C. 114, pp. 2380–2384 (2010).

[17] J. Li, D. Zhao, X. Meng, Z. Zhang, J. Zhang, D.

Shen, Y. Lu, X. Fan, J. Phys. Chem. B. 110, pp. 14685–14687(2006).

[18] W. Liu, H. Wang, L. Qi, L. Yang, Mater. Sci. Semicond. Process. 16, pp. 1931–1935 (2013).

[19] A. Brayek, S. Chaguetmi, M. Ghoul, I. Ben Assaker, R. Chtourou, P. Decorse, P. Beaunier, S. Nowak, F. Mammeri, S. Ammar, RSC Adv. 8, pp.11785–11798 (2018).

[20] P. Devaraji, M. Mapa, H.M.A. Hakkeem, V. Sudhakar, K. Krishnamoorthy, C.S. Gopinath, ACS Omega 2, pp. 6768–6781 (2017).

[21] J. Yan, X. Fang, L. Zhang, Y. Bando, U.K. Gautam, B. Dierre, T. Sekiguchi, D. Golberg, Nano Lett. 8, pp. 2794–2799 (2008).

[22] S. Barth, F. Hernandez-Ramirez, J.D. Holmes, A., Prog. Mater. Sci. 55, pp. 563–627 (2010).

[23] J. Wang, H.F. Luo, T. Chen, Z.H. Yuan, Nanotechnology. 21 505603 (6pp) (2010).

[24] Y.F. Lin, Y.J. Hsu, S.Y. Lu, W.S. Chiang, Nanotechnology. 17, pp. 4773–4782 (2006).

[25] P.C. Patel, S. Ghosh, P.C. Srivastava, Mater. Res. Bull. 81, pp. 85–92 (2016).

[26] S. Kar, P. Dutta, T. Pal, S. Ghosh, Chem. Phys. Lett. 473, pp. 102–107(2009).

[27] M. Ding, Z. Guo, L. Zhou, X. Fang, L. Zhang, L. Zeng, L. Xie, H. Zhao, Crystals. 8, pp. 223-252 (2018).

[28] J.Z. Liu, P.X. Yan, G.H. Yue, L.B. Kong, R.F. Zhuo, D.M. Qu, Mater. Lett. 60, pp. 3471–3476 (2006).

[29] G. Hitkari, S. Singh, G. Pandey, Nano- Nano-Structures & Nano-Objects. 12, pp. 1–8 (2017).

DIELECTRIC, FERROLECTRIC AND PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF Sb-DOPED KNLN LEAD-FREE PIEZOELECTRICS CERAMICS

Phan Dinh Gio*, Pham Xuan Ai

Department of Physics, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue Street, Hue City, Vietnam

*Email: pdg_55@yahoo.com

Abstract:

The $(K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ + 0.25 wt.% CuO (KNLNxS) piezoelectric ceramics, where x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07 have been fabricated successfully by the conventional solid-state reaction method. The effect of Sb on the structure, microstructure and electrical properties of KNLNxS ceramics were studied. Experimental results showed that with the doping of Sb, the physical properties of KNLN ceramics have been improved. The ceramic samples containing 0.05 mol Sb sintered at 950 ˚C showed the good electrical properties: the density of 4.21 g/cm^3; the electromechanical coupling factor, k_p = 0.36 and k_t = 0.43; the dielectric constant, ε = 360; the piezoelectric constant (d_{33}) of 151 pC/N.

Keywords: Lead-Free, structure, microstructure, ferroelectric, piezoelectric.

INTRODUCTION

Over the past half century, piezoelectric ceramics have been manufactured and applied mainly are PZT-based ceramic systems [1]. They contain a large amount of lead, the high toxicity and volatility of lead oxide during manufacture have polluted the environment and affect human health. In order to protect the environment, many countries have made the requirement that all new electronic products must not contain lead [2]. It is therefore necessary to develop lead-free piezoelectric ceramics with perfect ferroelectric and piezoelectric properties so that can be replaced the lead-based piezoelectric ceramics in a variety of devices.

In general, there are many lead-free piezoelectric ceramic systems with ABO_3 perovskite structure have been investigated, Among them, the piezoelectric ceramics on the basis of (Na, K)NbO_3 (KNN) are attracting much attention of researchers due to its strong ferroelectricity, high Curie temperature (around 420 ºC) and environmentally friendly, are capable of replacing lead-based ceramics [3–5]. However, due to the high volatility of alkaline elements at high sintering temperature, it is very difficult to manufacture KNN ceramics with high density, good electrical properties by conventional sintering technique. Therefore, the problem of controlling the evaporation of the alkaline elements by lowering the sintering temperature of the ceramics or modifying the KNN ceramics by appropriate impurities is expected to improve the density and electrical properties of KNN based ceramics.

The most common method to reduce the sintering temperature of KNN based ceramics is to add sintering agents such as ZnO [6], CuO [7–9], $K_4CuNb_8O_{23}$ (KCN) [10]. Among them, copper oxide (CuO) has been shown to be effective in reducing the sintering temperature, improving the density and enhancing the properties of ceramics. In previous work [11], we studied the effect of CuO addition on the sintering behavior and physical properties of $0.96(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-$0.04LiNbO_3$ (KNLN) + x wt.% CuO piezoelectric ceramics, where x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.25, and 0.30. The experimental results have shown that with CuO doping, the KNLN ceramics have been well sintered at a low temperature (950 ^{o}C) and density has improved. Park *et al.* [9] successfully sintered [$(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ + 1.5 mol% CuO] ceramics at a temperature of 960 °C. The properties of the ceramics obtained as follows: k_p = 0.37, Q_m = 844, ε = 229.

Although CuO can improve the sintering behavior of KNN based ceramics, however studies have shown that it will reduce the piezoelectricity due to the hardening of Cu^{2+} in the KNN crystal lattice. Therefore, in some studies, Sb impurities were added to the KNN ceramics to improve the electrical properties of the ceramics. Jiagang Wu et al. [12] clarified the role of Sb^{5+} in increasing the electrical

properties of the ceramic system $(K_{0.48}Na_{0.52})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ ($0 \leq x \leq 0.16$). This research has shown that doping with Sb^{5+} can simultaneously move their orthorhombic–tetragonal phase transition temperature (T_{O-T}) and rhombohedral–orthorhombic phase transition temperature (T_{R-O}) forward to room temperature. The coexistence of rhombohedral and orthorhombic phases was established in the Sb^{5+} composition range of 0.07–0.09. Their dielectric, ferroelectric, and piezoelectric properties are strongly dependent on the antimony content, with x = 0.07, the ceramics has the best piezoelectric properties: d_{33} = 210 pC/N, k_p = 0.45.

In this study, we present the effect of Sb on the electrical properties of the $(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ + 0.25 wt.% CuO ceramics.

EXPERIMENTAL

The $(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ + 0.25 wt.% CuO (KNLN*x*S) piezoelectric ceramics, where x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05 and 0.07, were synthesized by a conventional mixed-oxide method. K_2CO_3, Na_2CO_3, Li_2CO_3, and oxide CuO, Nb_2O_5 (purity ≥ 99%) were used as starting materials. Before being weighed, the K_2CO_3 and Na_2CO_3 powders were dried in an oven at 200 °C for 2 hour to minimize the effect of moisture. Mixed powder was milled for 20 hour with the ZrO_2 balls in ethanol. Two calcinations at temperature 850 °C for 2 hour were performed to obtain the single phase formation. Thereafter the calcined powders were ball milled again for 16 hour. The ground materials were pressed into disk 12 mm in diameter and 1.5 mm in thick under 1.5 T/cm^2 and then were sintered at temperatures of 950 °C for 2 hours.

The crystal structure of the ceramic samples was examined by X-ray diffraction (XRD, D8 ADVANCE) with CuK_α radiation of wavelength 1.5405 Å at room temperature. The microstructure of the samples was examined by using a scanning electron microscope (SEM) (Hitachi S-4800). The densities of samples were measured by Archimedes method. Temperature dependence of dielectric constant was determined using RLC HIOKI 3532 with automatic programming. The samples were poled in a silicone oil bath at 90 °C by applying electric field of 40 kV/cm for 30 min. They were aged for 24h prior to testing. The d_{33} piezoelectric constant were determined using a d_{33} meter (YE2730A, Sinoceramics, Inc., China) and electromechanical coupling factor were determined from the resonance and antiresonance frequency using an impedance analyzer (HP 4193A and RLC HIOKI 3532). The ferroelectric property was measured by Sawyer-Tower method.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns in the range of 2θ from 20° to 80° for the KNLN*x*S ceramics sintered at 950 °C. It can be seen that all the ceramic samples are of the perovskite phase, no secondary phase was detected. All the components have a double peak (220)/(020) with an relative intensity ratio of I_{220}/I_{002} = 2/1 around 2θ = 45.5 °, according to work of Fang-Zhou Yao [13], with an orthorhombic symmetry, the ideal ratio of I_{220}/I_{002} equals to 2:1, while it evolves to 1:2 for a tetragonal phase. So, all samples exhibit a single perovskite structure with an orthorhombic symmetry over the whole composition range. This result has shown that Sb^{5+} ions have been diffused into the KNLN crystal lattice to form a homogeneous solid solution, with Sb^{5+} entering the Nb^{5+} sites due to the radius of the Sb^{5+} ion (0.62 Å) is similar to that of the Nb^{5+} ion (0.69 Å) [14].

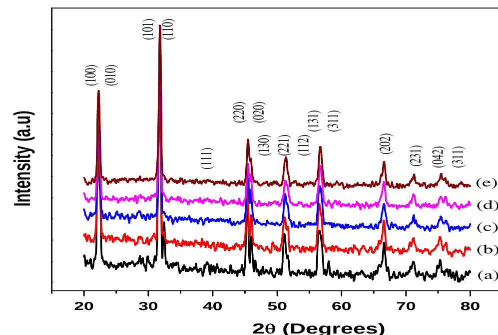


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the KNLN*x*S ceramics sintered at 950 °C: (a) *x* = 0.0; (b) *x* = 0.01; (c) *x* = 0.03; (d) *x* = 0.05; (e) *x* = 0.07

For further analysis of the effect of Sb on the phase structure of the ceramics, the X-ray diffraction spectra of the ceramic system were investigated in the ranges of 2θ from 44.5 ° to 46.5 ° (Fig. 2). With increasing of the Sb content, it was found that the diffraction peaks (220) and (020) characteristic of the orthorhombic structure have shifted towards the higher diffraction angles, according to the

Bragg's equation (2dsinθ = nλ), the inter-planar distance decreases gradually, suggesting that the crystal lattice volume has decreased with Sb substitution. As noted above, the ionic radius of Sb^{5+} is smaller than those of Nb^{5+} ion, when entering the lattice, it will replace Nb^{5+} at the B-sites of the perovskite unit cell, resulting in decreased the crystal lattice volume. This result is consistent with the works [12, 14]

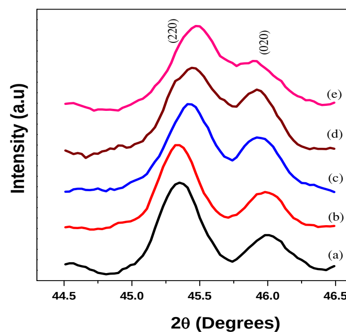


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the KNLNxS ceramics in the ranges of 2θ from 44.5 ° to 46.5 °.

Figure 3a shows the densities of KNLN*x*S ceramics as a function of different amounts of Sb additive sintered at temperature 950 °C. As shown in Fig. 3a, with increasing of Sb content, the density the ceramic samples strong increase and reaches the highest value of 4.21 g/cm^3 at 0.05 mol Sb content, then decreases. This result is consistent with the microstructure of fracture surfaces of KNLN*x*S ceramic samples as shown in figures 3(b) ‑ 3(f). Figure 3b shows that undoped ceramics had a porous microstructure, the distribution of discrete grains, the average size of the grains is abnormally large, 3.67 μm. When a small amount of Sb (0.01 mol) was added, the average size of the grains decreases, (2.65 μm), microstructure of the ceramics consists of relatively more uniform grains with rectangular shapes, however, there are still many porous holes, maybe this is the reason for low density (3.94 g/cm^3). Further increasing the Sb content from 0.03 to 0.05 mol (Fig. 3(d)‑3(e)), the average grain size of the ceramics continued to decrease from 1.17 μm to 0.76 μm, respectively, amount of porous decreased markedly, the microstructure of samples becomes denser, corresponding to high density. When the amount of Sb increases to 0.07 mol, the average grain size of ceramics decreases (0.4 μm), and porous microstructure (Fig. 3f). Thus it has been shown that Sb inhibits the growth of particles. These results are consistent with the works of Qian Zhang [15] Jiagang Wu [12]. Such as the 0.05 mol Sb added ceramics, the highly dense and homogeneous microstructure was obtained, which may expect improved electrical properties of ceramics.

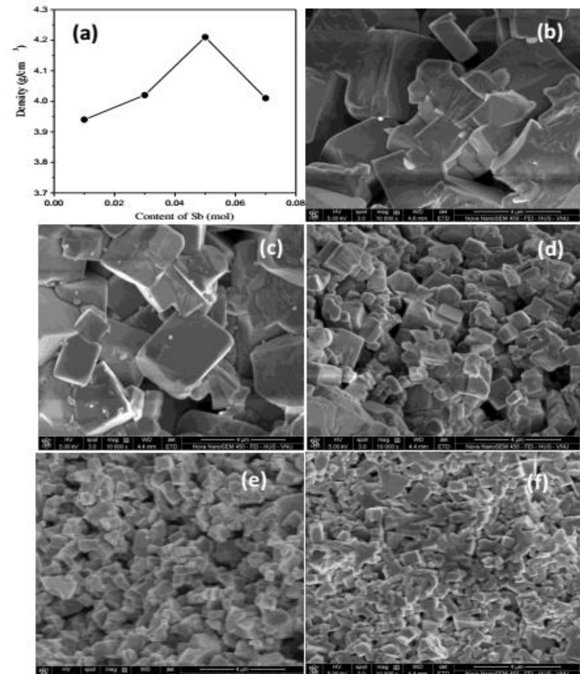


Figure 3: (a) The density of KNLN*x*S ceramics as a function of the Sb content and the SEM micrographs of KNLNxS ceramics with (b) *x* = 0, (c) *x* = 0.01, (d) *x* = 0.03, (e) *x* = 0.05 and (f) *x* = 0.07°C sintered at temperatures 950°C.

Figure 4 shows the room temperature dielectric constant ε and the dielectric loss was measured at 1kHz frequency of KNLN*x*S ceramics sintered at 950 °C as a function of the Sb content. The dielectric constant *ε* increases with the Sb content increases and reaches the highest value (ε = 360) at *x* = 0.05. However, when *x* > 0.05, the dielectric constant *ε* decreased. Conversely, when the Sb concentration increases, the value of the dielectric loss tan*δ* decreases to the smallest value (tan*δ* = 0.025) at x = 0.05, then increases. This is related to density and microstructure of ceramics.

Figure 5 shows the temperature dependence of dielectric constant *ε* and dielectric loss tan*δ* was measured at a 10 kHz frequency of KNLN*x*S ceramics sintered at 950 °C. As seen, all the *ε(T)* curves of the ceramic samples has two obvious peaks: a peak at low temperature (in the range of 67 – 134 °C), which is the peak corresponding to

the orthorhombic-tetragonal ferroelectric phase transition temperature (T_{O-T}), the second peak at higher temperatures (in the range of 238 and 435 °C), corresponding to the ferroelectric-paraelectric phase transition temperature (T_C).

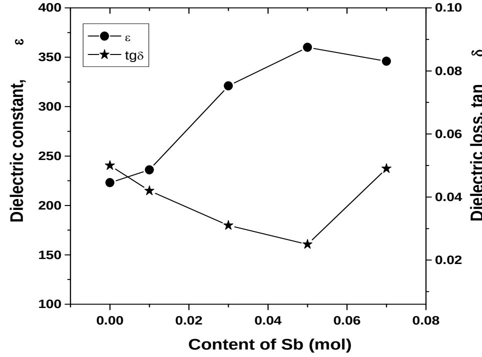


Figure 4. Room-temperature dielectric constant *ε* and the dielectric loss tanδ of KNLN*x*S ceramics with different amounts of Sb.

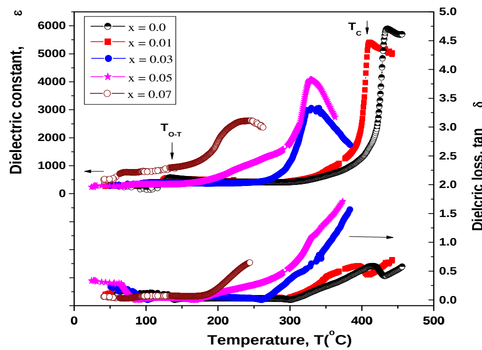


Figure 5. Temperature dependence of dielectric constant ε and dielectric loss tan*δ* of the KNLN*x*S ceramics sintered at 950 °C.

As seen from figure 6, with the Sb concentration increases from 0 to 0.07 mol, both T_C temperature and the T_{O-T} orthorhombic - tetragonal transition temperature significantly reduced from 435 °C to 238 °C and 134 °C to 67 °C, respectively. This is consistent with the decrease of the unit cell size when the Sb^{5+} ions with small size replace Nb^{5+} at the B-sites of the ABO_3 perovskite structure. These results are consistent with the work of F. Jiagang Wu [12] and Xuming Pang [14]. From figure 5 also shows that with the samples have low Sb concentration (x = 0 - 0.01), the peak of the sharp dielectric constant, indicating that the ceramics are a normal ferroelectric. However, with increasing of the Sb concentration (x = 0.03 -0.07), the peak of the dielectric constant was extended corresponding to the diffusion phase transition characteristic of relaxor ferroelecric [16]

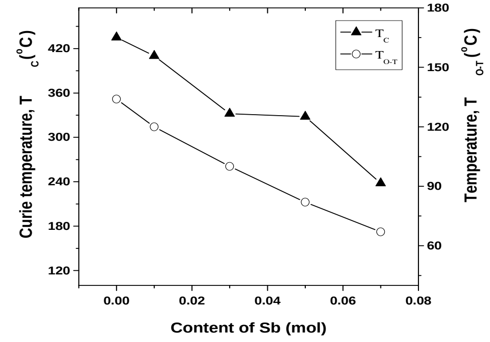


Figure 6. The T_C and T_{O-T} temperatures of KNLN*x*S ceramics with changing the content of Sb.

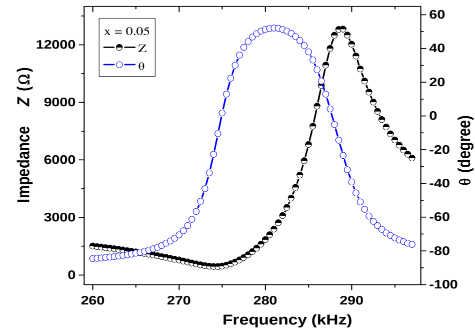


Figure 7. The spectrum of radial resonance of KNLN*x*S ceramic sample with x = 0.05 sintered at 950 °C.

To determine piezoelectric properties of ceramics, resonant vibration spectra of samples were measured at room temperature. Figure 7 shows the spectrum of radial resonance of KNLN*x*S ceramic sample with x = 0.05 sintered at 950 °C. As seen, impedance Z reaches the minimum value at 274 kHz frequency and maximum value at 289 kHz frequency. From these resonant spectra, piezoelectric parameters of ceramics were determined. Figure 8 shows the electromechanical coupling factors (k_p, k_t), the piezoelectric constant (d_{33}) change as a function of the Sb content of KNLN*x*S ceramics sintered at 950 °C. When the content of Sb increases from x = 0 to 0.05, the values of k_p, k_t, and d_{33} are rapidly increased and reach largest values for k_p of 0.36, k_t of 0.43, d_{33} of 151 pC/N at x = 0.05, then decrease. This may be related to the density of ceramics with changing the content of Sb.

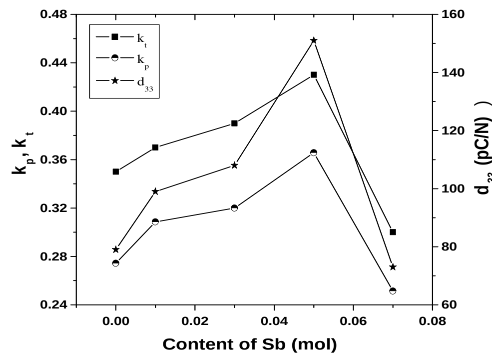


Figure 8. The Sb content dependence of the values k_p, k_t, and d_{33}, of KNLN*x*S ceramic system sintered at 950 °C.

Figure 9 shows the shape of ferroelectric hysteresis loops of the KNLN*xS* ceramic samples measured at room temperature. From the shape of these loops, the remanent polarization (P_r) and the coercive field (E_C) were determined. With increasing of Sb content, a sharp increase in P_r was observed for samples until x = 0.05, reaches the highest value (10.14 μC/cm^2), and then decreases, while the coercive field E_C decreases from 11.83 to 5.23 kV/cm. These results are in good agreement with the studied dielectric and piezoelectric properties of the ceramic samples.

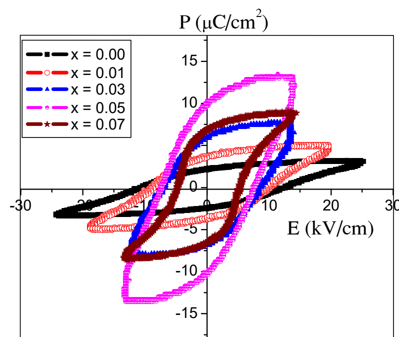


Figure 9. Hysteresis loops of KNLN*x*S ceramic samples sintered at 950 °C.

CONCLUSION

The effect of Sb addition on the electrical properties of the $(K_{0,48}Na_{0,48}Li_{0,04})(Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ + 0.25 wt.% CuO (x = 0.0 ÷ 0.07) piezoelectric ceramics was investigated. The addition of Sb improved the density of the ceramics at a low sintering temperature (950 °C). All samples have pure perovskite phase with an orthorhombic symmetry, the crystal lattice volume has decreased with Sb substitution.

The ε (T) curves of the ceramic samples has two peaks: a peak corresponding to the orthorhombic-tetragonal ferroelectric phase transition temperature (T_{O-T}) (in the range of 67 – 134 ºC), and the other peak corresponding to the ferroelectric-paraelectric phase transition temperature (T_C) (in the range of 238 and 435 ºC). When the Sb concentration increases, both T_C temperature and the T_{O-T} decrease. At the Sb content of 0.05 mol, physical properties of ceramics are best: the density of 4.21 g/cm^3; the electromechanical coupling factor, k_p = 0.36 and k_t = 0.43; the dielectric constant, ε = 360; the dielectric loss (tanδ) of 0.025; the piezoelectric constant (d_{33}) of 151 pC/N; the remanent polarization (P_r) of 10.14 μC/cm^2.

Acknowledgement

This work was supported by the National Science and Technology projects, No. 10/2018/ĐTĐL.CN-XNT

References

1. G. H. Haertling, J. Am Ceram. Soc. 82 (4) 797–818 (1999).

2. EU- Directive 2002/96/EC, Off. J. Eur. Union, 46 [L37] 24–38 (2003).

3. I-Hao Chan, Chieh-Tze Sun, Mau-Phon Houng, Sheng-Yuan Chu, Ceramics International 37, 2061–206 (2011).

4. Geeta Ray, Nidhi Sinha, Binay Kumar, Materials Chemistry and Physics 142, 619-625 (2013).

5. Phan Dinh Gio and Nguyen T. Kieu Lien, Indian Journal of Scientific research and technology, Vol. 3 (5) 48-53 (2015).

6. Park, S.-H., et al., Japanese journal of applied physics, 43(8B) L1072 (2004).

7. Kim, D.H., et al., Journal of the American Ceramic Society, 97(12) 3897-3903 (2014).

8. Gio, P.D. and H.T.T. Hoa, Journal of Materials Science and Chemical Engineering,. 2(11) 20 (2014).

9. Park, H.Y., et al., Journal of the american ceramic society, 91(7) 2374-2377 (2008).

10. Chen, Q., et al., Journal of Applied Physics, 102(10) 104109 (2007).

11. Phan Dinh Gio, Huynh Quang Viet, Le Dai Vuong, International journal of Materials Reseach, 09 (11) 1071-1076 (2018).

12. Jiagang Wu, HongTao, YuanYuan, Xiang Lv, Xiangjian Wang and Xiaojie Lou, RSC Advances, 5,14575 (2015).

13. Fang-Zhou Yao, Eric A. Patterson, Ke Wang,Wook Jo, Jurgen Rodel, and Jing-Feng Li, Applied Physics letters 104, 242912b(2014).

14. Xuming Pang, Jinhao Qiu, Kongjun Zhu, Yang Cao, International 38, 1249–1254 (2012).

15. Qian Zhang, Bo-Ping Zhang, Hai-Tao Li, Peng-Peng Shang, Journal of Alloys and Compounds 490, 260–263 (2010).

16. Yuhuan Xu, Ferroelctric Materials and Their Applications, North-Holland, Amsterdam- London-Newyork-Tokyo (1991).

THE COUPLE DIFFUSION EFFECT AND UPHILL DIFFUSION IN BORON-ARSENIC SEQUENTIAL DIFFUSIONS IN SILICON

Vu Ba Dung*

Hanoi University of Mining and Geology, Ha Noi.

*Email: vubazung305@gmail.com

Abstract:

The computed transistor and IC profile from the sequential dopant diffusion process. When As is sequentially diffused into Ga or B-doped Si, a retardation of the p-type base layer (base retardation effect) is generally observed. Several studies have been carried out to recommend the treatment for base retardation effect and it is found that the electric field and ion-pairing effects cause localized retardation of a B profile during the As emitter diffusion. In this paper, authors present another method that can describe and explain the base retardation effect. Result has shown that the couple diffusion effect and uphill diffusion is the cause of the base retardation effect.

Keywords: Sequential dopants diffusion, couple diffusion effect, uphill diffusion of boron.

1. INTRODUCTION

1.1 Sequential dopants diffusion and base retardation phenomenon

The sequential dopants diffusion process can occur in silicon n-p-n bipolar transistors. When arsenic is used as the emitter an n-p-n transistor, a phenomenon known as base retardation is frequently seen, where the diffused junction away from the emitter advances more rapidly than that directly beneath it.

Hu and Schmidt (1968), Ziegler et al., Blanchard et al. (1972), Jones and Willoughby (1976) have presented the base retardation phenomenon in a boron-arsenic sequential diffusion in Si [1]. Figure 1 is the simulation of base retardation phenomenon in a boron and arsenic sequential diffusion in silicon by studied results of Ziegler and Blanchard.

The base retardation phenomenon in a boron-arsenic sequential diffusion in Si has been described and explained by a number of authors (R. B. Fair, S. M. Hu and S. Schmidt, A. W. Willoughby), they showed that the cause of the base retardation phenomenon is the combing of electric interaction between boron and arsenic and the variation of vacancy concentration [1, 2].

1.2 Couple diffusion effect and uphill diffusion in multicomponent diffusion

Diffusion can be classified as four types: downhill diffusion, uphill diffusion, diffusion barrier and osmotic diffusion (figure 3) [7, 14]. In uphill diffusion, the diffusion flux goes up to the higher concentration area, which often occurs in multicomponent systems [3-8]. However, uphill diffusion can occur in single component system [9, 10].

Dayananda, C. Kim (1979) [11], Y. Zhang (1993) [12], A. Trial, F. Spera (1994) [13], R. Krishna [7], T. Nishiyama (1998) [6]. These approaches may be classified as three streams [6]: nonlinear solution modeling; multicomponent D matrix modeling; relaxation velocity modeling. These different approaches can treat the uphill diffusion, which agreed that: uphill diffusion usually occurs in multicomponent systems; the diffusion flux of any species is coupled to its partner fluxes (the coupled diffusion effect) that cause of the uphill diffusion [10].

Based on results of the base retardation phenomenon in boron-arsenic sequential diffusion in Si, we suppose that the uphill diffusion of boron can occur during arsenic diffusion in emitter and the uphill diffusion of boron is the cause of the base retardation phenomenon. Applying the couple diffusion effect and uphill diffusion theory, the base retardation phenomenon in boron-arsenic sequential diffusion in Si can be described and explained.

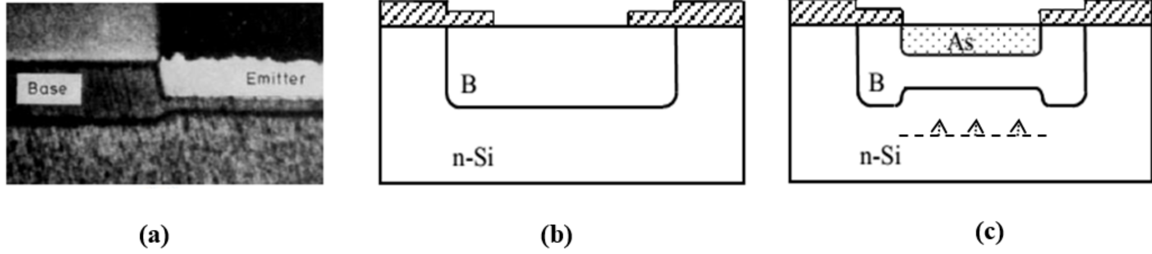


Figure 1. (a) The base retardation phenomenon in a B-As sequential diffusion in Si [1]: after the emitter diffusion at 1000°C for 2 h 45 min, the sample was subjected to heat treatment in Ar at 900°C for 24 h enhance the retardation phenomenon by S. M. Hu and S. Schmidt; (b) and (c) the simulation of the base retardation effect in a B-As sequential diffusion in Si based on the result of S. Hu and S. Schmidt.

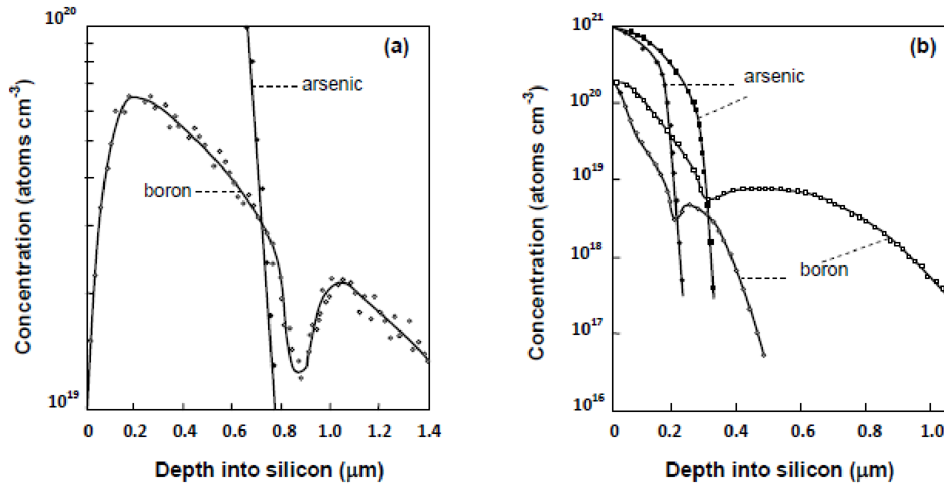


Figure 2. (a) Boron and arsenic profiles after boron diffusion at 1100°C for 160 minutes followed by arsenic diffusion at 1000°C for 5.5 hours (Ziegler et al) [2]; (b) Boron and arsenic sequential diffusion profiles (Blanchard et al) [2].

2. THE COUPLE DIFFUSION EFFECT IN B-AS SEQUENTIAL DIFFUSION IN SILIC

Diffusion of dopants in silicon can generate point defects (interstitial and vacancy). Point defects interact and diffuse simultaneously with dopants, so diffusion of dopants often is simultaneous diffusion of multicomponent [2, 8]. Two dopants (arsenic and boron) sequential diffusion in silicon is simultaneous diffusion of quaternary components (arsenic, boron, interstitial and vacancy). Application of the Onsager's equations in the irreversible thermodynamic theory [8, 15, 16] to multidiffusion, diffusion flux density of boron (B), arsenic (As), interstitial (I) and vacancy (V) can be written as follow:

$$J_A = \left(L_{AA} - L_{AV}\frac{C_A}{C_V}\right)X_A + \left(L_{AB} - L_{AV}\frac{C_B}{C_V}\right)X_B + \left(L_{AI} - L_{AV}\frac{C_I}{C_V}\right)X_I \quad (1)$$

$$J_B = \left(L_{BA} - L_{BV}\frac{C_A}{C_V}\right)X_A + \left(L_{BB} - L_{BV}\frac{C_B}{C_V}\right)X_B + \left(L_{BI} - L_{BV}\frac{C_I}{C_V}\right)X_I \quad (2)$$

$$J_I = \left(L_{IA} - L_{IV}\frac{C_A}{C_V}\right)X_A + \left(L_{IB} - L_{IV}\frac{C_B}{C_V}\right)X_B + \left(L_{II} - L_{IV}\frac{C_I}{C_V}\right)X_I \quad (3)$$

$$J_V = -(J_B + J_A + J_I) \quad (4)$$

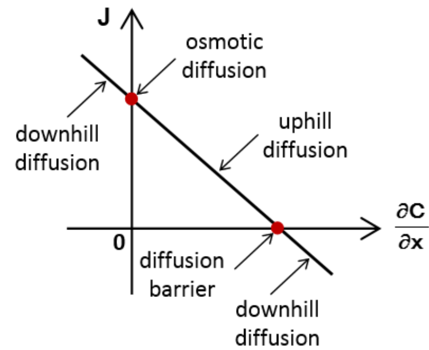


Figure 3. Condition of diffusion types [7, 14]: 1) downhill diffusion (diffusion flux J and concentration gradient are opposite sign); 2) uphill diffusion (J and concentration gradient are same sign; 3) diffusion barrier (concentration gradient is not equal to zero, but diffusion flux is vanishing); 4) osmotic diffusion (although concentration gradient is equal to zero, diffusion flux is not vanishing).

where, J_A, J_B, J_I, J_V and C_A, C_B, C_I, C_V are the diffusion flux density and the concentration of As, B, I and V; X_A, X_B, X_I, X_V are the driving force; L_{AA}, L_{BB}, L_{II}, L_{VV} are phenomenon coefficients; L_{AB}, L_{AI}, L_{AV}, L_{BA}, L_{BI}, L_{BV}, L_{IA}, L_{IB}, L_{IV} are cross coefficients. Driving forces are determined by [8, 15, 16]

$$X_i = -\frac{kT}{C_i}\frac{\partial C_i}{\partial x} \tag{5}$$

$$L_{ii} = \frac{C_i D_i}{kT} \tag{6}$$

in which i = A, B, I. The relation of the phenomenon coefficients and the cross coefficients can be expressed as follow:

$$L_{AB} + L_{VB} + L_{VA} = \frac{L_{II} - L_{AA} - L_{BB} - L_{VV}}{2} \tag{7}$$

$$L_{AB} + L_{IB} + L_{IA} = \frac{L_{VV} - L_{AA} - L_{II} - L_{BB}}{2} \tag{8}$$

$$L_{BI} + L_{BV} + L_{IV} = \frac{L_{AA} - L_{BB} - L_{II} - L_{VV}}{2} \tag{9}$$

$$L_{AI} + L_{AV} + L_{IV} = \frac{L_{BB} - L_{AA} - L_{II} - L_{VV}}{2} \tag{10}$$

Assume that when As diffusion in emitter, concentration of B, I and V are constant, and their concentration gradients vanish. After substituting equations (5--6) into equations (1-4), diffusion flux density of B, As, I and V are written

$$J_A = -D_{AA}\frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{11}$$

$$J_B = -D_{BA}\frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{12}$$

$$J_I = -D_{IA}\frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{13}$$

$$J_V = -(J_B + J_A + J_I) \tag{14}$$

where D_{AA} is intrinsic diffusivity of As, D_{BA} and D_{IA} is mutual diffusivity of B and I, which are determined by expresses

$$D_{AA} = -\frac{1}{2}\left(2D_A + D_V + \frac{D_A C_A - D_B C_B - D_I C_I}{C_V}\right) \tag{15}$$

$$D_{BA} = -\frac{1}{2}\left(D_V - D_A + \frac{D_I C_I - D_V C_V - D_B C_B}{C_A} + \frac{D_B C_B - D_A C_A - D_I C_I}{C_V}\right) \tag{16}$$

$$D_{IA} = -\frac{1}{2}\left(D_V - D_A + \frac{D_B C_B - D_V C_V - D_I C_I}{C_A} + \frac{D_I C_I - D_A C_A - D_B C_B}{C_V}\right) \tag{17}$$

in which, D_A, D_B, D_I and D_V is diffusivity of As, B, I and V. Equations (12) show that diffusion flux of boron J_B do not depend on its concentration gradient, but it depend on concentration gradient of arsenic, it means the couple diffusion effect occurs in the diffusion of boron.

3. UPHILL DIFFUSION OF BORON IN B-As SEQUENTIAL DIFFUSION IN Si

Base on equation (12) with mutual diffusivity D_{BA} of boron (16), diffusion of B can be described by an equation as follow

$$J_B = -D_{BA}\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{1}{2}\left(D_V - D_A + \frac{D_I C_I - D_V C_V - D_B C_B}{C_A} + \frac{D_B C_B - D_A C_A - D_I C_I}{C_V}\right)\frac{\partial C_A}{\partial x} \tag{18}$$

Table 1. Dependent of mutual diffusivity D_{BA} on As-concentration and diffusing character of B in B-As sequential diffusion in Si.

C_A (cm^{-3})	D_{BA} (cm^2s^{-1})	J_B	*Type of diffusion*
$1.0x10^{21}$	$-6.20x10^{-09}$	positive	uphill
$5.0x10^{20}$	$-3.00x10^{-09}$	positive	uphill
$1.0x10^{20}$	$-4.70x10^{-10}$	positive	uphill
$5.0x10^{19}$	$-1.50x10^{-10}$	positive	uphill
$1.0x10^{19}$	$1.03x10^{-10}$	negative	downhill
$5.0x10^{18}$	$1.35x10^{-10}$	negative	downhill
$1.0x10^{18}$	$1.60x10^{-10}$	negative	downhill
$5.0x10^{17}$	$1.64x10^{-10}$	negative	downhill
$1.0x10^{17}$	$1.66x10^{-10}$	negative	downhill

Diffusion characteristics of B in B-As sequential diffusion in Si can be determined. The diffusing property of B depends on sign and value of mutual diffusivity D_{BA}. Figure 4 is the model of the B-As sequential diffusion in silicon with assuming: the concentration of B, I, V is constant and As-concentration gradient is negative. When the diffusing system at 1000°C, the diffusivity

and concentration of B, I and V are chosen [17]: $D_B = 1.28x10^{-14}$ cm^2s^{-1}; $C_I = 1.1x10^{12}$ cm^{-3}; $D_I = 2.57x10^{-11}$ cm^2s^{-1}; $C_V = 1.0x10^{15}$ cm^{-3}; $D_V = 3.21x10^{-10}$ cm^2s^{-1}.

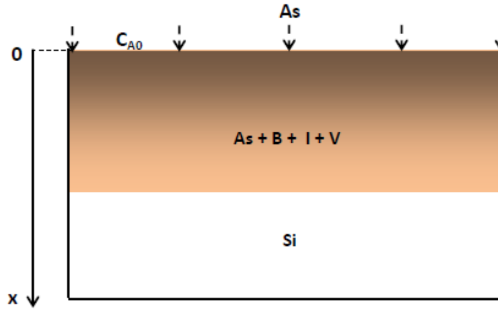


Figure 4. The model of the B-As sequential diffusion in silicon.

The sign and value of D_{BA} is calculated with assume the concentration of As at the silicon surface is $C_{A0} = 10^{21}$ cm^{-3} and concentration of B in base region is constant $C_B = 10^{17}$ cm^{-3}. Calculated result is presented in table 1 and Figure 5. Result showed that: In the near Si-surface region (As-concentration is very high), the mutual diffusivity of B D_{BA} is negative and its diffusion is uphill diffusion; In the far Si-surface region (arsenic concentration is not very high), D_{BA} is negative and its diffusion is uphill diffusion; Especially, as concentration of arsenic $C_A = 2.62x10^{19}$ cm^{-3}, mutual diffusivity of boron can equal to zero $D_{BA} = 0$, although concentration gradient does not vanish, the diffusion flux of B equals to zero, it means diffusion of B is barrier diffusion. These results can show that:

(i) Interactions between B and As (electric interaction [1, 2]) makes the diffusion of B depends on the double diffusion effect (diffusing flux of B is depended concentration gradient of arsenic);

(ii) In the region, the concentration of As is not very high, the interaction is not strongly, so mutual diffusivity of B is positive, and B diffuses downhill;

(iii) In the region of very high concentration of As, the interaction is strongly, so mutual diffusivity B becomes negative and diffusion of B is uphill diffusion;

(iv) The uphill diffusion makes B go backward to silicon surface, so the uphill diffusion of B is cause of the base retardation effect.

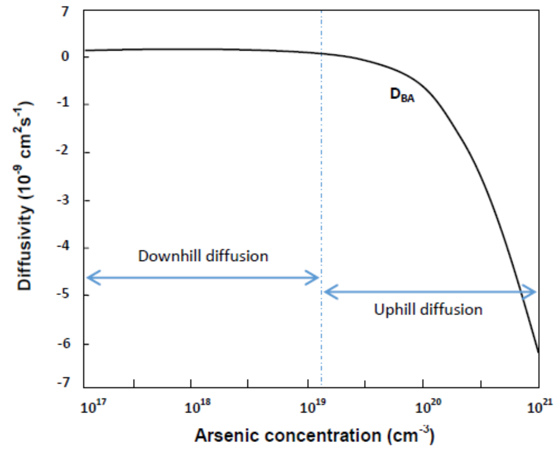


Figure 5. Mutual diffusivity of boron in silicon depends on the arsenic concentration: i) as the arsenic concentration is low ($C_A = 1.0x10^{17} \div 2.62.0x10^{19}$ cm^{-3}), mutual diffusivity of B is positive and its diffusion is downhill; ii) when the arsenic concentration is high ($C_A = 2.62x10^{19} \div 1.0x10^{21} cm^{-3}$), D_{BA} is negative and boron diffuses uphill.

In the B-As sequential diffusion in Si, the diffusion of B depends on arsenic concentration gradient, it means the couple diffusion effect occurs for the diffusion of boron. In the region of near Si-surface (concentration of As is very high), mutual diffusivity of B can be negative, so boron diffuses uphill. The uphill diffusion of boron can be the cause of base retardation effect.

4. CONCLUSION

Diffusion of B in the B-As sequential diffusion in Si does not depend on the B-concentration gradient, but depends on As-concentration gradient, that is the couple diffusion effect. When concentration of As is very high (region of the near Si-surface), mutual diffusivity of B can be negative and B can diffuse uphill. Uphill diffusion of B is the cause of the base retardation effect. Onsager's theory in the irreversible thermodynamic theory can describes the couple diffusion effect and the uphill diffusion of boron and explains the base retardation in the As-B sequential diffusion in Si. This is primary result, the diffusion of quaternary system of As, B, I and V (such as the contributions of concentration of As, B, I and V in silicon; intrinsic and mutual diffusivity of As, B, I and V depend on the distance from silicon surface) will be studied more in future.

Acknowledgements

This work has been supported by the Hanoi University of Mining and Geology.

References

1. Hu S. M. and Schmidt S. J. Appl. Phys. 39 (1968) 4272.

2. Willoughby A. J. Phys. D: Appl. Phys. 10 (1977) 476.

3. Darken L. S. Trans. AIME 174 (1948) 184.

4. Oishi Y, J. Chem. Phys. 43 (1965) 1611.

5. Gupta P. and Cooper A. Physica 54 (1972) 39.

6. Nishiyama T. Phys. Earth Planetary Interiors 107 (1998) 33.

7. Krishna R**.** Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 2812.

8. Dung V. B. Indian J. Phys. 91 (2017) 1233.

9. Vu Ba Dung Far East Journal of Dynamical Systems 27 (2015) 79.

10. Vu Ba Dung and Bui Huu Nguyen J. Phys.: Conf. Ser. 726 (2016) 012021

11. Dayananda M., Kim C. Metall. Trans. A10 (1979) 1333.

12. Zhang Y. J. Geophys. Res. 98 (1993) 11901.

SYNTHESIS OF HIERARCHICAL POROUS COBALT-DOPED NICKEL OXIDE NANORODS

Ho Van Minh Hai[1], Nguyen Thi Minh Thu[1], Do Dang Trung[3], Nguyen Duc Cuong[1,2,*]

[1]Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue street, Hue city, Vietnam;
[2]School of Hospitality and Tourism, Hue University, 22 Lam Hoang street, Hue city, Vietnam;
[3]Department of Basics Science, University of Fire Fighting and Prevention, 243 Khuat Duy Tien, Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam.

*Email: nguyenduccuong@hueuni.edu.vn

Abstract:

Nanostructured hierarchical porous Co-doped Nickel Oxide Nanorods were successfully synthesized by a hydrothermal method at relatively low reaction temperature using $NiCl_2.6H_2O$, $Co(NO_3)_2.6H_2O$ and Oxalic acid/Glycerol/H_2O as the reaction solvents. The structure, morphology, and crystalline phase of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The results showed that the obtained Co-doped Nickel Oxide Nanorods possess highly porous textures, uniform size, morphology of 15 nm in diameter and 200 nm in length.

Keywords: Nanostructured hierarchical porous; Co-doped Nickel Oxide Nanotubes; hydrothermal method.

INTRODUCTION

The development of nanotechnology has created considerable opportunities to construct nanostructure with specific architecture and high surface area to volume which can provide excellent application in a variety of field, including catalysis, photosensitization, electrochemistry and gas sensor [1-3]. In the recent years, mixed transition metal oxides with homogeneous and well-defined morphology have received increasingly attention due to their tunable valence states, complex composition, abundant relative sites, low cost and environment-friendly [4-6]. Specially, hierarchical porous Co-doped Nickel Oxide, which are one of typical transition oxide, possesses excellent electrochemical, gas sensing properties compare to the common oxide such as TiO_2, SnO_2, α-Fe_2O_3, ZnO and so on [7-11]. The primary routes used the synthesis of porous Co-doped Nickel Oxide include sol-gel methods, template synthesis, solvothermal, hydrothermal etc [12-13]. There are three main strategies which are employed to fabricate the hierarchical porous Co-doped Nickel oxide, namely, oriented attachment, *in situ* combustion of template and self-assemble. It is clear that these synthetic strategies possess many advantageous properties which enable to create hierarchical porous Co-doped Nickel Oxide in facile, cost-effect and friendly-environment.

In this works, nanostructured hierarchical porous Co-doped Nickel Oxide nanorods were synthesized by a facile hydrothermal method at low temperature. The moderate solvent systems of Oxalic acid/Glycerol/H_2O mixtures were employed to enable morphological tuning. The well-defined porous Co-doped Nickel Oxide nanorods that were produced exhibited highly porous textures, uniform size.

EXPERIMENT

Materials

Nickel(II) chloride hexahydrate ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich), Cobalt(II) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, ≥ 98 %, Sigma-Aldrich), Oxalic acid (HO_2CCO_2H, ≥ 99%, Sigma-Aldrich), Glycerol ($HOCH_2CH(OH)CH_2OH$, ≥ 99.5 %, Sigma-Aldrich), are used as received.

Preparation of Co-doped Nickel Oxide nanorods.

Briefly, 16 mL glycerol was added to 9 mL deionized water at room temperature. Then, the solvent mixture was magnetically stirred for 15 min to form an alcohol-water mixture. After that, 470 mg of $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 17 mg of $Co(NO_3)_6 \cdot H_2O$ and 63 mg of Oxalic acid were dissolved in alcohol-water mixture and magnetically stirred for 2 h. The obtained solvent mixture was

transferred into a 250 mL autoclave and hydrothermally reaction at 150 ^{o}C (increasing rate 5 ^{o}C/min) for 12 h in an electric oven. After the reaction, the autoclave was naturally cooled to room temperature. The green precipitate was collected and washed repeatedly 5 times with water and ethanol before dried at 60 ^{o}C for 24 h. Finally, the dried precipitate was annealed at 500 ^{o}C (increasing rate 3 ^{o}C/min) for 3 h in an air-flow electric oven, following which NiO nanorods were obtained.

Material characterization

Powder X-ray diffraction (PXRD) analysis is performed on a Brucker D8 Advance using Cu Kα radiation (wavelength 1.540 Å, $2\theta = 20^{o}$ to 80^{o}). The morphology of the hierarchical porous Co-doped Nickel Oxide nanorods were studied by SEM (Hitachi S- 4800) and TEM (JEOL 2100F) experiments, in which the accelerating voltage was 200 kV. The elemental composition of the porous Co-doped Nickel Oxide nanorods was determined using an energy- dispersive X-ray spectrometer EDX) attached to a Hitachi S-4800 SEM. The presence of different bonding vibrational frequencies was determined by Fourier transforms infrared spectrometer (FT-IR).

RESULTS AND DISCUSTION

The crystal structure of as-prepared precursor and the hierarchical porous Co-doped NiO nanorods after annealed at 500 ^{o}C were examined *via* their XRD patterns. As can be seen Fig. 3, XRD pattern of as-prepared precursor that obtained before annealing possess these diffraction peaks, corresponding to Nickel oxalate dehydrate powder crystal structure [14]. The calcined sample exhibits diffraction peaks for (111), (200), (220), (311), (222) planes, which were fully assigned to face centered cubic (FCC) NiO powder (JCPDS card No. 04-0835). There were no extra diffraction peaks for impurities or cobalt oxides which imply that the Co-doped NiO nano rods were no change the original NiO crystal structure. The results indicates that Nickel oxalate dehydrate structure have decomposed to Nickel oxide crystal during annealing treatment.

SEM and TEM images of as-prepared precusor and Co-doped NiO nanorods are shown in Fig. 2. According to Figs. 2A and B, the Co-doped Nickel oxalate had the smooth surfaces and a well-define nanorods structure with an average dimension 15 nm × 200 nm. After heat treatment at 500 ^{o}C for 3 h, it is obviously seen that the obtained Co-doped NiO nanorods maintains still rod morphology except for roughness of the surfaces (Figs. 2 C and D). As shown in the corresponding TEM images (Figs. 2E and F), the morphologies of synthesized Co-doped Nickel oxide contain the nanoparticles as the compositional basic units with the diameter of approximately 10 nm which assemble an each other tightly to form microscale rods with porous structures. This might be caused by the decomposition and phase transformation from Nickel oxalate to Nickel oxide during annealing treatment.

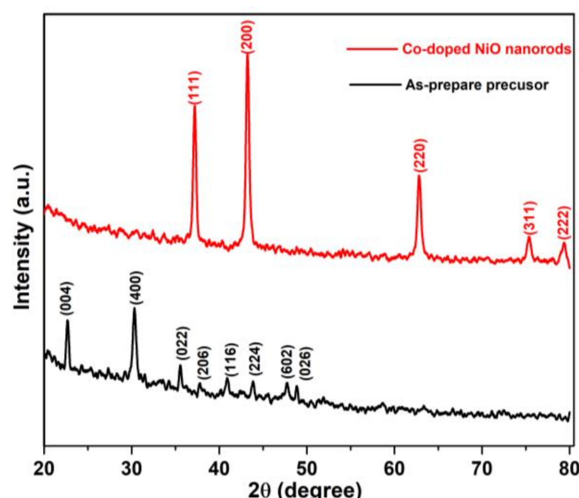


Figure 1: XRD patterns of as-prepared precusor and Co-doped NiO nanorods.

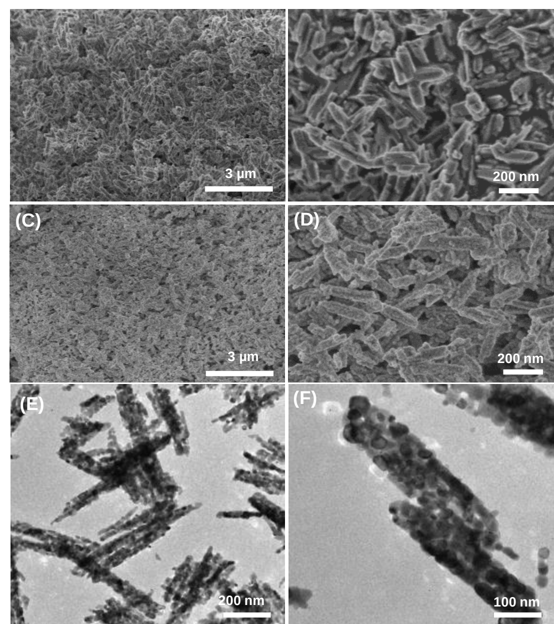


Figure 2: SEM images of as-prepared precusor (A, B) and porous Co-doped NiO nanorods (C, D).

Fig. 3 shows the FT-IR spectra of hierarchical porous Co-doped Nickel oxalate precursor and calcined Co-doped Nickel oxide. These peaks in the regions of 3433 and 3448 cm^{-1} are assigned to O-H stretching vibrations of surface OH groups [14-15]. The presence of the strong band at 416 cm^{-1} is corresponded to the bending vibration of Ni-O, while the peak near 1629 cm^{-1} is indexed to the bending vibration of H–O–H [16]. These peaks in the broad band at 1367, 1317, 831, 623 cm^{-1}, are attributed to the stretching and bending vibration of C-O and C=O species which have no observed in the sample after annealing in air [17]. These results show that the organic molecules of Co-doped Nickel oxide precursors are completely oxidized during annealing treatment.

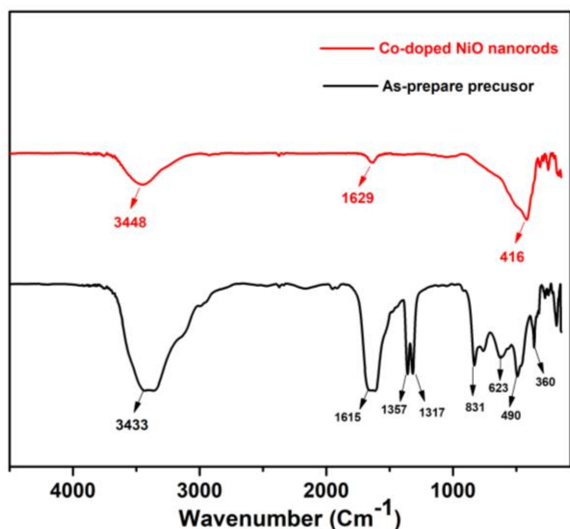
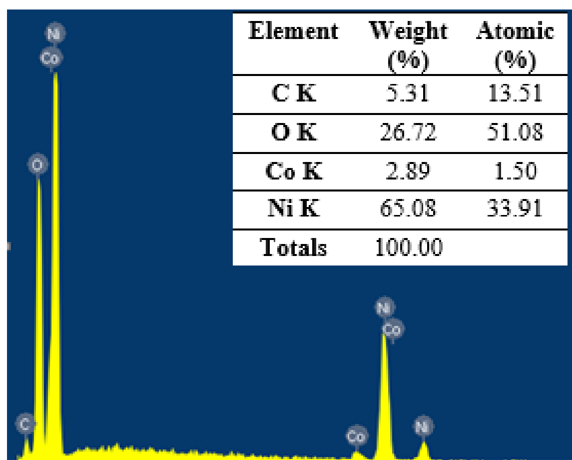


Figure 3: FT-IR spectra of as-prepared precursor and porous Co-doped NiO nanorods.



Element	Weight (%)	Atomic (%)
C K	5.31	13.51
O K	26.72	51.08
Co K	2.89	1.50
Ni K	65.08	33.91
Totals	100.00	

Figure 4: EDX pattern of Co-doped NiO nanorods after annealed at 500 °C for 3 h.

EDX spectra of synthesized porous Co-doped Nickel oxide nanorods are observed in Fig. 4. As shown in Fig.4, the existence of Cobalt in synthesized sample that confirms strongly the successful doping Cobalt to Nickel oxide structure. The EDX result also indicates that the ratio elemental composition of Co/Ni in synthesized sample consistent with primary precursor.

CONCLUSION

We have successfully synthesized the hierarchical porous Co-doped Nickel oxide nanorods, by a facile hydrothermal route. The synthesized Co-doped NiO samples with well-define structure consist of the nanoparticles which agglomerated to form rods with highly porous structure. The EDX spectroscopic analysis confirm the presence of Cobalt ions in the Nickel oxide matric.

Acknowledgement

The authors would like to thank the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under Grant No. 103.02-2018.21 for financial support of this research.

References

1. M. H. Sun, S. Z. Huang, L. H. Chen, Y. Li, X. Y. Yang, Z. Y. Yuan and B. L. Su, Chem. Soc. Rev., 45, 3479–3563 (2016).

2. J. Lee, S. Mahendra and P. J. J. Alvarez, ACS Nano, 4, 3580–3590 (2010).

3. M. Khajeh, S. Laurent and K. Dastafkan, Chem. Rev., 113, 7728–7768 (2013).

4. Rui, M. C.; Li, X. M.; Gan, L.; Zhai, T. Y.; Zeng. B, Adv. Funct. Mater. 26, 5051–5060 (2016).

5. Qi, X. H.; Zheng, W. J.; He, G. H.; Tian, T. F.; Du, N. X.; Wang. L, Chem. Eng.J, 309, 426–434 (2017).

6. Zhou, T. T.; Liu, X. P.; Zhang, R.; Wang, L. L., Adv. Mater. Interfaces**,** 1800115 (2018).

7. Hu, J.; Yin, G. L.; Chen, J. C.; Ge, M. T.; Lu, J.; Yang, Z.; He, D. N. An, Phys. Chem, 17, 20537—20542 (2015).

8. Choi, S.-W.; Katoch, A.; Sun, G.-J.; Kim, J.-H.; Kim, S.-H.; Kim. S. S, ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 8281−8287 (2014).

9. Kim, J.-W.; Porte, Y.; Ko, K. Y.; Kim, H.; Myoung, J.-M, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 32876−32886 (2017).

10. Chen, A. R.; Xu, L.; Zhang, X. J.; Yang, Z. M.; Yang, S. C, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 33765−33774 (2018).

11. Yang, Y.; Liang, Y.; Wang, G. Z.; Liu, L. L.; Yuan, C. L.; Yu, T.; Li, Q. L.; Zeng, F. Y.; Gu, G, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 24902−24908 (2015).

12. J. Hu, M. Chen, X. Fang and L. Wu, Chem. Soc. Rev., 40, 5472–5491 (2011).

13. R. Sui and P. Charpentier, Chem. Rev., 112, 3057–3082 (2012).

14. Hongxu Dong, Gary M. Koenig Jr, J. Name, 00, 1-3 (2012).

15. Z. Ding, G. Q. Lu and P. F. Greenfield, J. Phys. Chem. B, 104, 4815–4820 (2000).

16. Y. B. Luan, L. Q. Jing, M. Z. Xie, X. Shi, X. X. Fan, Y. Cao and Y. J. Feng, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 1352–1359 (2012).

17. A.U. Chavan, L.D. Jadhav, A.P. Jamale, S.P. Patil, C.H. Bhosale, S.R. Bharadwaj, et al., Ceram. Int.38, 3191–3196 (2012).

18. X. Xin, Z. Lü, B. Zhou, X. Huang, R. Zhu, X. Sha, et al., J. Alloys Compd. 427, 251–255 (2007).

BỘT HUỲNH QUANG $Sr_4Al_{14}O_{25}$ ĐỒNG PHA TẠP Mn^{4+}, Na^+ PHÁT XẠ ĐỎ ỨNG DỤNG CHO ĐI-ÔT PHÁT QUANG ÁNH SÁNG TRẮNG

Nguyễn Thị Kim Chi[12]*, Trần Thị Ngọc Thảo[1], Nguyễn Thị Phương Thảo[1], Trương Thị Cẩm Thi[1], Nguyễn Duy Hùng[2]

[1]Trường Đại học Cần Thơ, Khu 2, Đường 3/2, Xuân Khánh, Ninh Kiều, Cần Thơ;
[2]Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Viện AIST, 40F Tạ Quang Bửu, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

***Email:** chinguyen@ctu.edu.vn

Tóm tắt

Bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đồng pha tạp Mn^{4+} và Na^+ đã được nghiên cứu và chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa. Cấu trúc pha, hình thái bề mặt, thành phần và tính chất quang của vật liệu đã được nghiên cứu và khảo sát bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kính hiển vi điện tử quét và phổ huỳnh quang. Phổ huỳnh quang cho thấy bột huỳnh quang phát quang mạnh vùng phổ đỏ với đỉnh phát quang cực đại tại 654nm trong vùng phổ rộng từ 640nm đến 720nm ứng với nồng độ pha tạp tối ưu là 0,04% mol Mn^{4+} và 7% mol Na^+. Vùng phát quang ánh sáng đỏ này là do các chuyển dời liên quan đến lưỡng cực điện của điện tử từ các mức ^2E_g tới $^4A_{2g}$ của Mn^{4+} nằm tại vị trí D_{3d} của mạng nền $Sr_4Al_{14}O_{25}$. Khảo sát ảnh hưởng của Na^+ lên bột huỳnh quang cho thấy $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đồng pha tạp Mn^{4+} và Na^+ có cường độ huỳnh quang tăng mạnh so với $Sr_4Al_{14}O_{25}$ pha tạp Mn^{4+}. Phổ kích thích huỳnh quang của vật liệu $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đồng pha tạp Mn^{4+} và Na^+ cho thấy vật liệu này hấp thu mạnh vùng bước sóng tử ngoại với đỉnh cực đại tại 325nm và mở rộng đến vùng bước sóng từ 400nm đến 500nm với cực đại tại 460nm. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đồng pha tạp Mn^{4+} và Na^+ có tiềm năng ứng dụng trong điốt phát quang ánh sáng trắng.

Từ khóa: Bột huỳnh quang, $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+}, Na^+, đồng kết tủa.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, sự xuất hiện của LED đã đánh dấu bước đột phá trong công nghệ chiếu sáng toàn cầu đặc biệt là điốt phát ánh sáng trắng (WLED) bởi các tính năng vượt trội của nó như hiệu suất cao, tiết kiệm điện, tuổi thọ cao, thân thiện với môi trường. Bột huỳnh quang phát xạ đỏ đóng vai trò quan trọng trong việc chế tạo WLED do chúng là một trong những thành phần đóng góp cho bột phát xạ ánh sáng trắng tạo ra chỉ số hoàn màu (CRI) cao [6, 7]. Các WLED chủ yếu được chế tạo bằng cách kết hợp chip LED xanh dương hoặc UV LED với bột huỳnh quang. Hầu hết các bột huỳnh quang phát xạ đỏ đã được nghiên cứu và chế tạo trên vật liệu nền là các gốc chứa nitơ và các ion đất hiếm, điểm yếu của các vật liệu này là có giá thành cao và gây ô nhiễm môi trường sau thời gian sử dụng [1, 2]. Để khắc phục các nhược điểm của bột huỳnh quang dựa trên các gốc nitơ và ion đất hiếm, việc nghiên cứu và phát triển các bột huỳnh quang phát ánh sáng đỏ dựa trên các gốc oxit kim loại pha tạp ion kim loại chuyển tiếp đang là vấn đề được các nhà khoa học quan tâm nhất hiện nay.

Mn là một kim loại chuyển tiếp đã và đang được nghiên cứu mạnh mẽ nhằm thay thế cho Eu như là các tâm phát quang trong các mạng nền khác nhau để tạo ra các bột huỳnh quang phát quang ánh sáng đỏ [2,3]. Bên cạnh đó, việc đưa ion Na^+ vào mạng nền giúp bột huỳnh quang chế tạo được sẽ tạo ra ánh sáng có màu thuần đỏ hơn so với các loại bột huỳnh quang phát xạ đỏ trên thị trường, nhằm làm giảm sự sai hỏng mạng nền và các đỉnh nhiễu xạ sẽ không bị dịch chuyển do việc pha Mn^{4+} gây ra, đây cũng chính là điểm yếu của các loại vật liệu đơn pha tạp ion Mn^{4+} [8]. Hiện nay các nghiên cứu và chế tạo bột huỳnh quang dựa trên mạng nền $Sr_4Al_{14}O_{25}$ pha tạp Mn^{4+} và đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^+ chưa được quan tâm nghiên cứu đầy đủ [4], [8].

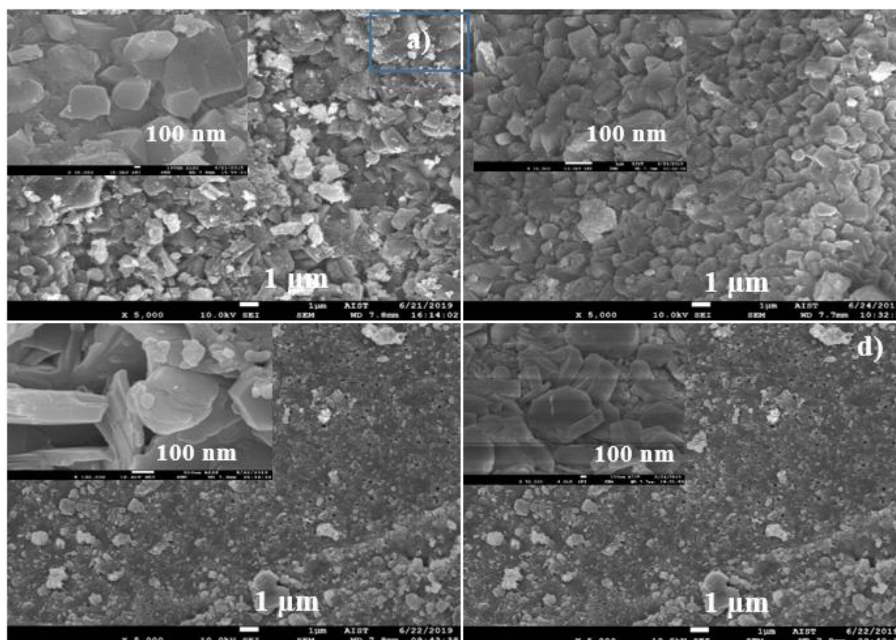
Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi sẽ tập trung vào nghiên cứu và chế tạo bột huỳnh quang pha tạp ion Mn^{4+} và đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^+ vào mạng nền $Sr_4Al_{14}O_{25}$ phát xạ đỏ mở ra hướng ứng dụng cho WLED bằng phương pháp đồng kết tủa với mục đích tạo ra vật liệu phát xạ rộng trong vùng ánh sáng nhìn thấy khi kích thích bởi bước sóng từ vùng tử ngoại gần đến xanh dương và khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế lên cấu trúc, hình thái và tính chất quang của hệ vật liệu được nghiên cứu.

THỰC NGHIỆM

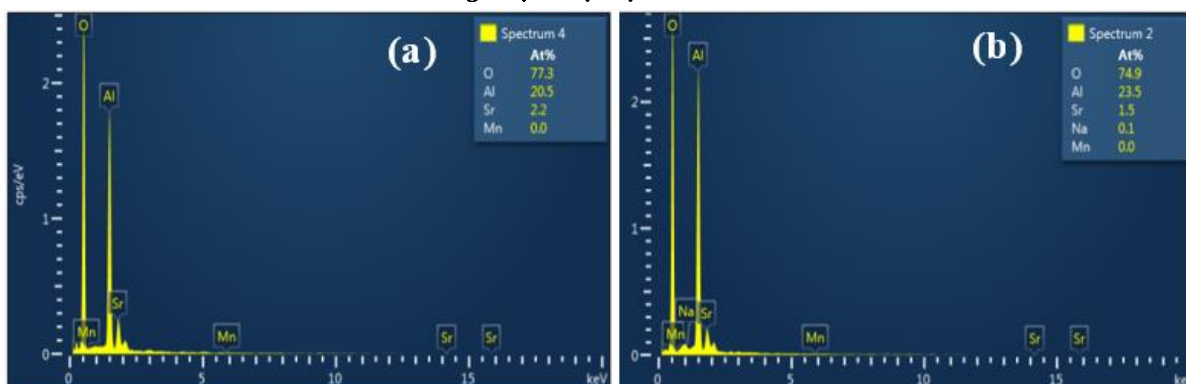
Bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$ pha tạp Mn^{4+} và đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^+ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa. Các nguyên liệu sử dụng gồm $Mn(NO_3)_2$ 50 %, $Al(NO_3)_3.9H_2O$, $NaNO_3$ 50%, $Sr(NO_3)_2$, NH_4OH có độ sạch ≥ 99.99 %. Quá trình chế tạo mẫu được tiến hành trong điều kiện phòng thí nghiệm.

Quy trình chế tạo mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$ pha tạp Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^+: Hòa tan $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (thêm dung dịch $NaNO_3$ đối với đồng pha tạp) vào nước cất khuấy từ trong 30 phút tạo thành dung dịch 1 trong suốt. Hòa tan $Mn(NO_3)_2$ 50 % và $Sr(NO_3)_2$ vào nước cất khuấy từ trong 30 phút tạo thành dung dịch 2 trong suốt. Tiếp tục hòa tan dung dịch 1 và dung dịch 2 khuấy trong 30 phút tạo thành dung dịch 3. Nhỏ từng giọt NH_4OH đến khi pH = 10 vào dung dịch 3 thành thể huyền phù, sau đó khuấy từ gia nhiệt 80 °C trong 4 giờ thu được hồ bột. Cuối cùng, sấy trong 2 giờ thu được bột, nung mẫu trong 4 giờ để có được bột mịn.

Bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$ pha tạp Mn^{4+} và đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^+ sau khi chế tạo được khảo sát cấu trúc tinh thể bằng phổ nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D2 Pharser với bức xạ Cu – Kα tại λ= 1.5406 Å. Hình thái học của vật liệu được quan sát trên kính hiển vi điện tử phát xạ trường (FESEM JSM 7600F, JEOL Nhật Bản). Các tính chất quang của vật liệu được khảo sát bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) trên hệ đo NanoLog, Horiba. Các thông số quang sau khi đưa vào chip LED được phân tích bằng quả cầu tích phân G118431CA833116.

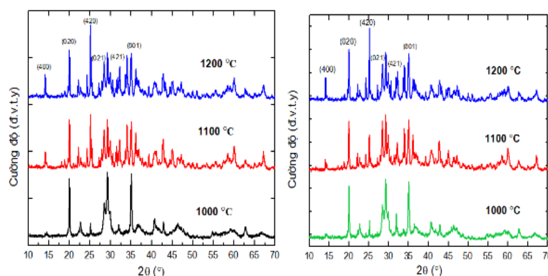


Hình 1. Ảnh FESEM của các mẫu SAO: 1%Mn^{4+} (a); SAO: 1%Mn^{4+}, 7%Na^+ (b) nung trong 4 giờ tại nhiệt độ 1000 °C. Ảnh FE - SEM của các mẫu SAO: 1%Mn^{4+} (c); SAO: 1%Mn^{4+}, 7%Na^+ (d) nung trong 4 giờ tại nhiệt độ 1200 °C.



Hình 2. EDS của các mẫu SAO: 1%Mn^{4+} (a’); SAO: 1%Mn^{4+}, 7%Na^+ (b;) nung trong 4 giờ tại nhiệt độ 1200 °C.

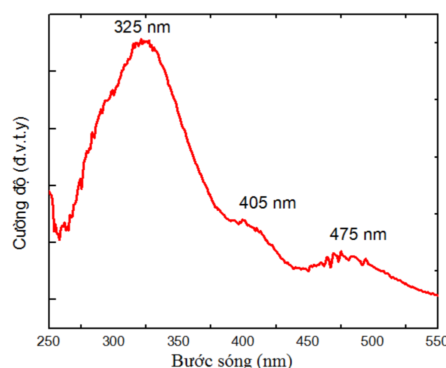
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 3. Phổ XRD của bột $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, 7%Na^+ nung thiêu kết tại các nhiệt độ từ 1000 °C đến 1200 °C trong 4 giờ.

Hình 1 (a), (b) là ảnh FE – SEM nhận được của các mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, 7%Na^+ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với nung thiêu kết ở 1000 °C trong 4 giờ. Kết quả cho thấy ở nhiệt độ nung này vật liệu thu được có dạng hạt và kích thước không đồng đều khoảng 1µm đến 3µm. Khi nhiệt độ nung thiêu kết tăng lên 1200 °C bề mặt tương đối đồng đều, các hạt có xu hướng kết tụ lại với nhau để tạo thành các hạt to hơn có kích thước vào khoảng 300 nm đến 400nm. Tuy nhiên, biên giữa các hạt vẫn chưa rõ ràng cho thấy ở nhiệt độ này vật liệu chưa đạt độ kết tinh tốt. Chúng tôi sẽ khảo sát nhiệt độ nung thiêu kết cao hơn trong bài báo tiếp theo. Tiến hành đo phổ EDS của các mẫu chế tạo để kiểm tra thành phần của bột huỳnh quang. Kết quả hình 2 (a) cho thấy không có nguyên tố nào khác ngoài Sr, Al, O trong phổ EDS tương tự đối với mẫu ở hình 2 (b) cho thấy không có nguyên tố nào khác ngoài Sr, Al, O, Na cho thấy mẫu chúng tôi chế tạo có độ sạch cao. Nhưng phổ cho thấy tỉ lệ thành phần chưa đúng với hợp chất vì chưa tìm được nhiệt độ nung thiêu kết tối ưu và có thể mẫu bột phân tán không đều trên đế mẫu. Bên cạnh đó, kết quả trên cho thấy không ghi nhận được thành phần Mn trong mẫu, có thể do hàm lượng pha tạp quá nhỏ.

Hình 3 phân tích phổ XRD của bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+}, Na^+ nung thiêu kết tại các nhiệt độ từ 1000 °C đến 1200 °C trong 4 giờ. Kết quả thu được trên hình 2 cả hai mẫu khi nung thiêu kết mẫu ở nhiệt độ 1000 °C thì pha tinh thể bước đầu hình thành, các đỉnh phổ bắt đầu xuất hiện với những cường độ còn yếu. Tăng nhiệt độ nung thiêu kết lên 1100 °C thì tỷ lệ pha tinh thể của mạng nền bắt đầu tăng lên và hình thành một cách rõ nét hơn ở nhiệt độ 1000 °C. Hình 3 (a) khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết lên 1200 °C thì cấu trúc tinh thể mạng nền $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc 2θ là 20°, 25°, 28.3°, 32°, 34.9° tương ứng với các mặt mạng (020), (420), (021), (421), (801) đặc trưng cho pha của SAO (theo thẻ chuẩn JCDPS 52-1876). Áp dụng công thức Scherrer cho đỉnh nhiễu xạ tại mặt mạng (420) thu được kích thước hạt tinh thể của mẫu nung ở nhiệt độ 1000 °C, 1100 °C và 1200 °C lần lượt là 19.4 nm, 10.6 nm, 8.4 nm. Hình 3 (b) đối với mẫu pha tạp thêm Na^+ không xuất hiện thêm các đỉnh nhiễu xạ so với mẫu chỉ pha tạp Mn^{4+}. Các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc 2θ là 20°, 25.2°, 28.3°, 32°, 35.1° tương ứng với các mặt mạng (020), (420), (021), (421), (801) đặc trưng cho pha của SAO (theo thẻ chuẩn JCDPS 52-1876).



Hình 4. Phổ kích thích huỳnh quang của mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, 7%Na^+

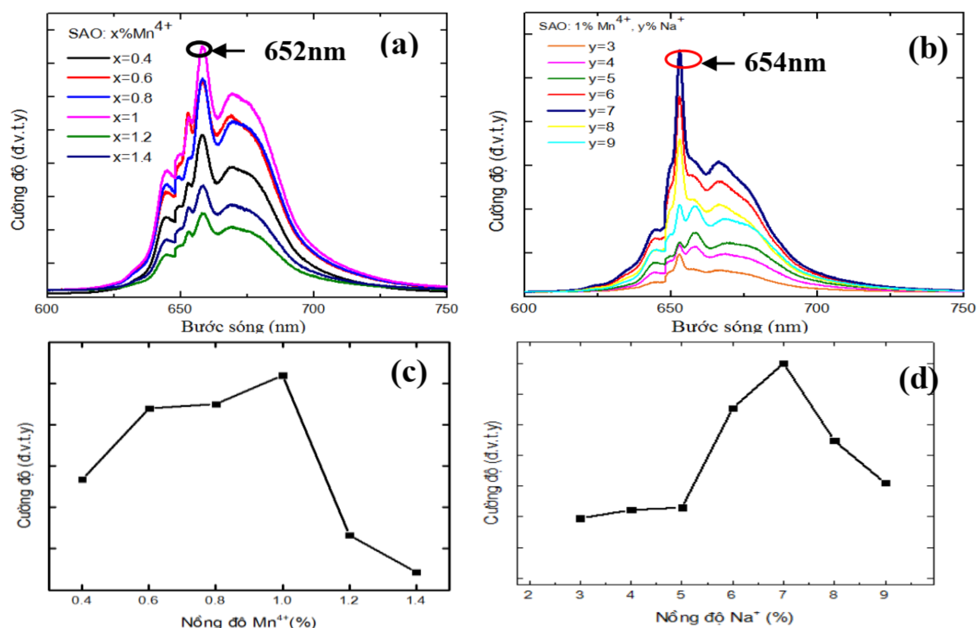
Quan sát phổ XRD góc rộng 25 – 30° cho thấy có sự dịch chuyển về góc 2θ lớn hơn và cường độ đỉnh nhiễu xạ mẫu chỉ pha tạp Mn^{4+}. Điều này được lý giải là do bán kính ion của Na^+ (1.2 Å) lớn hơn bán kính của Sr^{2+} (1.13 Å) nên khi pha tạp Na^+ vào mạng nền SAO dẫn đến làm giãn cấu trúc mạng [11]. Áp dụng công thức Scherrer cho đỉnh nhiễu xạ tại mặt mạng (420) thu được kích thước hạt tinh thể của mẫu nung ở nhiệt độ 1000 °C, 1100 °C và 1200 °C lần lượt là 17.7 nm, 12.7 nm, 8.2 nm. Tuy nhiên, trên phổ XRD ta thấy sự có mặt của pha tinh thể $SrAl_2O_4$ và $SrAl_4O_7$ có thể do nhiệt độ nung thiêu kết thấp nên các nguyên tử chưa khuếch tán hoàn toàn vào đúng vị trí để hình thành đúng pha mạng nền.

Để khảo sát tính chất quang của vật liệu và xác định sự chuyển dời bức xạ giữa các mức năng lượng của điện tử trong vật liệu, chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của bột đơn pha tạp ion Mn^{4+} và đồng pha

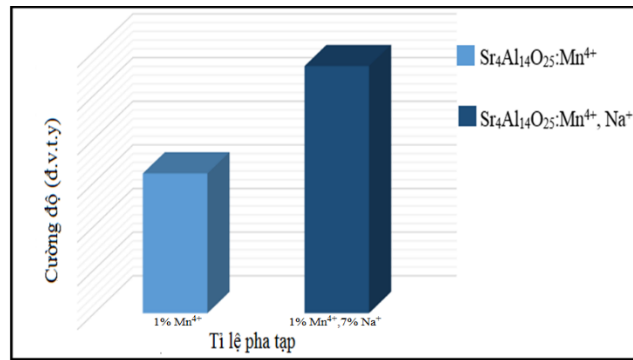
tạp Mn^{4+}, Na^{+} vào mạng nền $Sr_4Al_{14}O_{25}$. Phổ PLE cho thấy vật liệu có khả năng hấp thụ mạnh nhiều bước sóng ánh sáng, từ tia tử ngoại cho đến ánh sáng có bước sóng xanh dương. Các đỉnh rộng ở bước sóng 325 nm, 405 nm và 475 nm. Ba đỉnh này xuất hiện do sự chuyển dời elctron của ion Mn^{4+} từ $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$, $^4A_2 \rightarrow {}^2T_1$ và $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$.

Dựa vào hình 5 (a) ta thấy cường độ PL tăng lên khi tăng nồng độ pha tạp Mn^{4+} từ 0.4 % mol đến 1 %mol nhưng sau đó giảm khi nồng độ vượt quá 1 % mol điều này có thể là do hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ. Kết quả cho thấy, xuất hiện các đỉnh phát xạ tại 644 nm, 652 nm và 669 nm. Đỉnh phát xạ cực đại tại 652 nm tương ứng với nồng độ pha tạp Mn^{4+} là 1 %mol. Khi tăng nồng độ pha tạp ion Mn^{4+} từ 0.4 đến 0.8 %mol thì cường độ phát quang tăng nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ pha tạp ion Mn^{4+} từ 1.2 đến 1.4 %mol thì cường độ phát quang giảm và hình dạng của các phổ không đổi. Vậy, trong điều kiện chế tạo như trên, nồng độ pha tạp tối ưu cho phát xạ đỏ là 1 %mol Mn^{4+}. Sau khi tìm được nồng độ tối ưu của Mn^{4+}, chúng tôi đã cố định nồng độ tối ưu này để chế tạo thêm mẫu bột đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^{+} dựa vào mạng nền $Sr_4Al_{14}O_{25}$. Để có thể tối ưu hóa sự phát xạ của bột huỳnh quang mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, y%Na^{+} với các nồng độ ion Na^{+} khác nhau nung thiêu kết ở nhiệt độ 1200°C chúng tôi tiến hành đo phổ PL.

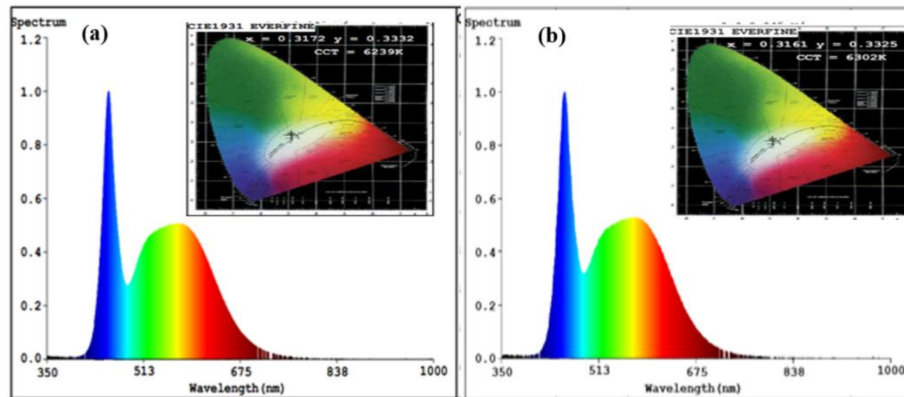
Hình 5 (b) cho thấy phổ $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1% Mn^{4+}, y%Na^{+} (3 - 9). Nhận thấy rằng hình dạng phổ PL gần như không đổi nhưng cường độ đỉnh phát xạ đỏ phụ thuộc nhiều vào nồng độ pha tạp. Cường độ PL tăng lên khi tăng nồng độ pha tạp Na^{+} từ 3 %mol đến 7 %mol nhưng sau đó giảm khi nồng độ vượt quá 7 %mol như hình 5 (d) vì hiện tượng dập tắt huỳnh quang do nồng độ phù hợp với nghiên cứu gần đây [9]. Kết quả khá phù hợp với lý thuyết đã đưa ra. Đồ thị hình 6 cho thấy cường độ phát quang của mẫu khi pha tạp thêm Na^{+} tăng gấp 2 lần so với mẫu đơn pha tạp Mn^{4+}. Điều này lý giải là do việc pha tạp thêm ion Na^{+} đã hạn chế quá trình truyền năng lượng giữa các cặp Mn^{4+} - Mn^{4+} làm hiệu quả phát quang. Ngoài ra, ion Na^{+} cũng phát huy tác dụng làm giảm sai hỏng mạng nền đây cũng chính là điểm yếu của các vật liệu đơn pha tạp Mn^{4+}. Bằng thực nghiệm sau khi phủ bột vào chip LED thì chúng tôi sử dụng quả cầu tích phân và phần mềm HAAS để khảo sát CRI bởi dòng 10 mA. Kết quả thu được hình dạng phổ phát xạ của vật liệu như hình 7 (a), (b). Hình 7 (a) cho thấy rằng mẫu bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+} pha tạp 1 %mol với nhiệt độ nung thiêu kết là 1200 °C có tọa độ màu (0.3172, 0.332) được xuất theo chương trình tính toán CIE1931, quang thông là 101.5 lm tương đối cao, nhiệt độ màu 6239K nằm trong vùng ánh sáng trắng và có chỉ số hoàn màu CRI là 77.1 (< 80).



Hình 5. (a) Phổ huỳnh quang khảo sát theo nồng độ ion pha tạp Mn^{4+} của mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: x%mol Mn^{4+}(x= 0.4 – 1.4), (b) Phổ huỳnh quang theo nồng độ ion pha tạp Na^{+} của mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, y%mol Na^{+} (y = 3-9), (c) Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ Mn^{4+}, (d) Sự phụ thuộc của cường độ phát quang cực đại vào nồng độ Na^{4+} .



Hình 6. So sánh cường độ PL của mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$: Mn^{4+}, Na^{+} nung thiêu kết 1200 °C trong 4 giờ.



Hình 7. (a) Phổ huỳnh quang và giản đồ CIE của mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}; (b) Phổ huỳnh quang và giản đồ CIE của mẫu $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, 7%Na^{+} với nhiệt độ nung thiêu kết 1200 °C.

Đối với mẫu bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$:1% Mn^{4+}, 7% Na^{+} với nhiệt độ nung thiêu kết 1200°C hình 5 (b) kết quả cho thấy với tọa độ màu (0.361, 0.335), có quang thông 102.5 lm khá cao, nhiệt độ màu 6302K cao và đặc biệt là chỉ số CRI là 78.4 (< 80). Như vậy, kết quả thử nghiệm bước đầu cho thấy mẫu vật liệu $Sr_4Al_{14}O_{25}$ đồng pha tạp Mn^{4+}, Na^{+} có chỉ số hoàn màu CRI cao hơn đơn pha tạp. Tuy nhiên, cả hai mẫu vật liệu đều có chỉ số hoàn màu CRI <80, nhỏ so với tiêu chuẩn về WLED đặt ra lý do là dùng chip LED không phù hợp với bước sóng hấp thụ của vật liệu phát xạ 652 nm và 654 nm.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công bột huỳnh quang $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+} và $Sr_4Al_{14}O_{25}$: 1%Mn^{4+}, 7%Na^{+} ở nhiệt độ nung thiêu kết 1200°C bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả cho thấy mẫu có kích thước trung bình khoảng 300 nm cho cường độ phát xạ huỳnh quang, nhiệt độ màu (CCT) 6302 K, chỉ số hoàn màu (CRI) 78.4. Kết quả cho thấy mẫu đồng pha tạp có các thông số cao hơn mẫu đơn pha tạp Mn^{4+} phù hợp ứng dụng trong chế tạo WLED có chỉ số hoàn màu cao với chi phí sản xuất thấp có thể ứng dụng với quy mô công nghiệp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được thực hiện và hỗ trợ bởi Trường Đại học Bách khoa Hà Nội và Trường Đại học Cần Thơ

Tài liệu tham khảo

[1] Renping Cao, Mingying Peng, Enhai Song, and Jianrong Qiu, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1, 4, R123–R126 (2012).

[2] Mingying Peng, Xuewen Yin, Peter A. Tanner, Mikhail G Brik, and Pengfei Li, Chemistry of Materials, 27, 8, p. 2938–2945 (2015).

[3] Haibo Liu, BaoLuo Feng, Li Luo, ChunLong Han, and Peter A. Tanner, Optical Materials

Express, 6, 11, p. 3375–3385 (2016).

[4] Lili Meng, sLifang Liang, Yanxuan Wen, Materials Chemistry and Physics, 153, p. 1-4 (2015).

[5] B. McNicol and G. Pott, Journal of Luminescence, 6, 4, p. 320–334 (1973).

[6] J. Y. Han, W. B. Im, G. Y. Lee, and D. Y. Jeon, Journal of Materials Chemistry, 22, 18, p. 8793-8798 (2012).

[7] Sun JG, Arunkumar P, Won BI, The Journal of Physical Chemistry C, 118, 5, p. 2686–2692 (2014).

[8] R. Cao, Q. Xiong, W. Luo, D. Wu, X. Fen and X. Yu, Ceramics International, 41, 5, p. 7191-7196 (2015).

[9] R. Cao, F. Zhang, C. Cao, X. Yu, A. Liang, S. Guo and H. Xue, Optical Materials, 38, p. 53–56 (2014).

[10] Dhoble S.J, Moharil S.V, Gundu Rao T, Journal of luminescence, 126, 2, p. 383–386 (2007).

[11] A.R. Boyd, L. Rutledge, L.D. Randolph, B.J. Meenan, Materials Science and Engineering: C, 46, p. 290-300 (2015).

ENHANCED NEAR-INFRARED EMISSION INTENSITY OF Ho^{3+}/Yb^{3+} CO-DOPED IN TELLURITE GLASSES VIA Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+} TRIMER

Ho Kim Dan[1,2,*], Le The Vinh[3], Tran Duy Tap[4], Ha Xuan Vinh[5], Tran Minh Hau[6]

[1]Ceramics and Biomaterials Research Group, Advanced Institute of Materials Science, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam.
[2]Faculty of Applied Sciences, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam.
[3]Simulation in Materials Science Research Group, Advanced Institute of Materials Science, Ton Duc Thang University, Ho Chi Minh City, Vietnam.
[4]Faculty of Materials Science and Technology, University of Science, Viet Nam National University Ho Chi Minh City, 227 Nguyen Van Cu, District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam.
[5]Nhatrang Institute Of Technology Research and Application, Vietnam Academy of Science and Techonoly, 02 Hung Vuong, Nha Trang City, Khanh Hoa Province, Vietnam.
[6]Green Science and Technology Co. Ltd., 829 Hung Vuong, Tuy Hoa City, Phu Yen Province, Vietnam.

*Email: hokimdan@tdtu.edu.vn

Abstract:

TeO_2–ZnO–Na_2CO_3–La_2O_3 (TZNL) tellurite glasses were prepared using a conventional melt-quenching method. The effects of Mn^{2+} ions and (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer on the enhancement near-infrared (NIR) emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped in TZNL tellurite glasses were investigated. With the formation of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer and the energy transfer (ET) from Mn^{2+} and (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer into Ho^{3+}, the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped band centered at ~1190 nm was significantly increased. In addition, the mechanism of ET processes between the Mn^{2+} ions and (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer with Ho^{3+} ions were also proposed.

Keyword: Enhanced NIR emission; Tellurite glasses; Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped; (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer.

INTRODUCTION

In recent years, co-doped rare-earth (RE) vitreous materials have attracted significant attention owing to their extensive applications in fiber lasers, remote sensing, solar cells, fiber amplifiers, and temperature sensors [1–7]. In fact, co-doped RE materials have physical and spectroscopic properties depending on the host glass. Thus, with the desire to optimize the physical and optical properties of RE ions in the host materials, many scientific studies have investigated the optical properties of glasses and developed applications for RE ions in various glass systems, such as silicate [8, 9], borophosphate [10, 11], oxyfluoride [12], and tellurite glasses [13, 14]. Tellurite glasses have certain advantages over silicate and borophosphate glasses for optical applications owing to their low phonon energy, and high refractive index [15]. Tellurite glasses were discovered by J.E. Stanworth [16] in 1952, and were revisited in 1994 by J.S. Wang et al. [17]; interest in such materials has since increased.

Among the trivalent RE ions, Ho^{3+} are extremely popular active ions owing to their abundant energy levels within both the visible and infrared wavelength ranges. For the NIR emissions, the Ho^{3+} band centered at 1.2 μm corresponds to a $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ transition, which is useful for fiber-optical amplifiers within the telecommunication band [18]. A few studies have investigated broadband NIR emissions at 1.2 μm for use in the O–band (1260–1360 nm) applied in fiber-optical amplifiers [19] and photodynamic therapy [20]. In addition, laser emissions within the 1.2 μm region can be used for sensors and solar cell applications. For instance, a 1178 nm laser frequency-doubled to generate a wavelength of 589 nm for use in guide star applications in the field of astronomy was reported by S.B. Wang et al. [7]. However, the $^5I_5 \rightarrow {}^5I_8$, $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$, and $^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ transitions of Ho^{3+} cannot be directly pumped using an available commercial 808- or 980-nm LD owing to a lack of absorption bands. Therefore, Ho^{3+} needs to use a combination with other RE ions or metal elements as a sensitizer, and ET to achieve efficient infrared emissions. Recently, there many papers have been reported on the

enhancement NIR emission of Ho^{3+} band centered at ~1.2 µm [7, 19, 21]. In the present study, we investigated the enhancement of NIR emission intensity of co-doped Ho^{3+}/Yb^{3+} in TZNL tellurite glasses. At the same time, the mechanism of the ET processes between Mn^{2+} and a (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer with Ho^{3+} are also proposed and discussed.

EXPERIMENT DETAILS

High-purity TeO_2, ZnO, Na_2CO_3, La_2O_3, MnO, Ho_2O_3, and Yb_2O_3 (99.99%) were used as the starting materials. The compositions chosen in the present study are shown in Table 1. Mixtures with a sufficient weight of approximately 10 g, compacted into a platinum crucible, were set in an electric furnace.

Table 1. Chemical composition of TeO_2–ZnO–Na_2CO_3–La_2O_3–MnO–Ho_2O_3–Yb_2O_3 tellurite glasses (in mol. %)

Glasses		Composition ratios of reagents						
		TeO_2	ZnO	Na_2CO_3	La_2O_3	MnO	Ho_2O_3	Yb_2O_3
TZNL-1	TZNL-0.5Ho2Yb0Mn	65	15	12.5	5	0	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Yb1Mn	65	14	12.5	5	1	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Yb2Mn	65	13	12.5	5	2	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Yb3Mn	65	12	12.5	5	3	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Yb5Mn	65	10	12.5	5	5	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Yb7Mn	65	8	12.5	5	7	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Yb9Mn	65	6	12.5	5	9	0.5	2
TZNL-2	TZNL-0.5Ho2Mn1Yb	65	13	13.5	5	2	0.5	1
	TZNL-0.5Ho2Mn1.5Yb	65	13	13	5	2	0.5	1.5
	TZNL-0.5Ho2Mn2Yb	65	13	12.5	5	2	0.5	2
	TZNL-0.5Ho2Mn2.5Yb	65	13	12	5	2	0.5	2.5
	TZNL-0.5Ho2Mn3Yb	65	13	11.5	5	2	0.5	3
TZNL-3	TZNL-0.5Ho0Mn0Yb	65	15	14.5	5	0	0.5	0
TZNL-4	TZNL-0Ho2Mn2Yb	65	15	11	5	2	0	2

After holding at 920 °C for 30 min in an electric furnace, the melts were quenched by placing them onto a polished plate of stainless steel. According to the glass transition temperature T_g in a differential thermal analysis, all glasses were annealed at 310 °C for 5 h to remove the thermal strains. The samples were cut into a size of 10 mm × 10 mm × 2 mm and polished for optical measurements. Optical images of the original glass and a TZNL-0.5Ho0Mn0Yb glass sample after being cut and polished are shown in the inset of curve (b) in Fig. 2. The optical absorption spectra within the range of 400–2000 nm were measured on a Hitachi U–4100 spectrophotometer. The measurement resolution of the absorption spectra is 1.0 nm. NIR fluorescence spectra and the lifetime curves were measured on an Edinburgh Instruments FLS980 fluorescence spectrometer using a µF920 microsecond flash lamp as the excitation source and detected using a liquid nitrogen cooled PbS detector upon excitation at 980 nm. All spectral measurements were conducted at ambient temperatures.

RESULTS AND DISCUSSION

A DTA curve of TZNL-0.5Ho2Mn2Yb glass sample is shown in Fig. 1. As this figure indicates, there are three temperature parameters:

the glass transition temperature (T_g) located at 310 °C, the crystallization onset temperature (T_x) located at 533 °C, and two crystallization peaks temperatures (Tp_1, Tp_2) located at 546 °C and 571 °C, respectively. At the same time, the difference ΔT ($\Delta T = T_x - T_g$) between T_x and T_g is used as a rough indicator of the thermal stability of the glass [22]. Compared with silicate [23, 24] and fluoride [25] glasses, ΔT of TZNL tellurite glasses is calculated to be $\Delta T = (533-310)\ ^oC = 223\ °C > 100\ °C$, indicating that the prepared glasses are stable and suitable for application, such as in fiber-optical amplifiers, solar cells, and lasers [22, 26].

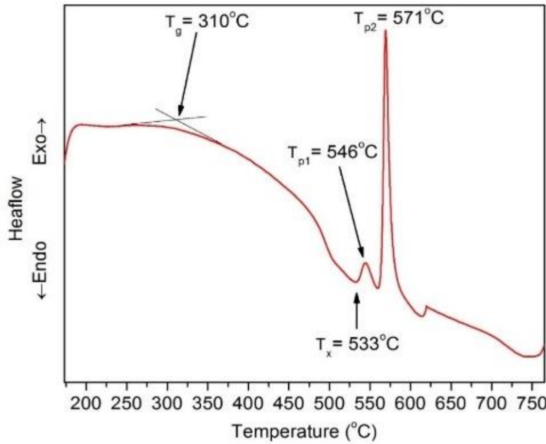


Fig. 1: DTA curve of TZNL-0.5Ho2Mn2Yb glass sample.

The absorption spectra of TZNL-0.5Ho2Mn2Yb, TZNL-0.5Ho0Mn0Yb, and TZNL-0Ho2Mn2Yb glass samples within the range of 400–2000 nm are shown in Fig. 2. Curve (a) of Fig. 2 shows an absorption spectrum of a TZNL-0Ho2Mn2Yb glass sample, in which the absorption spectrum of Mn^{2+} ions is assigned to the transition $^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ [24]. Curves (b) and (c) of Fig. 2 show the absorption spectra of TZNL-0.5Ho0Mn0Yb and TZNL-0.5Ho2Mn2Yb glass samples, respectively. From the results of curve (b) in Fig. 2, the absorption spectrum of Mn^{2+} was not observed owing to the TZNL-0.5Ho0Mn0Yb glass sample not containing a Mn^{2+} composition. The absorption spectrum of Ho^{3+} doped consists of six absorption bands centered at 446, 493, 542, 645, 1167, and 1952 nm, each peak of which corresponds to the transitions from the ground state $^5I_8$ to the excited states $^5G_6$, $^5F_3$, ($^5F_4$, $^5S_2$), $^5F_5$, $^5I_6$, and $^5I_7$, respectively. In contrast, the absorption spectra of Mn^{2+} in Fig. 2(a, c) are extremely different owing to an overlap of $^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$ transition of Ho^{3+} and $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_1(^4G)$ transition of Mn^{2+}. In addition, the absorption spectrum of Yb^{3+} band centered at ~977 nm was identified based on a transition originating from Yb^{3+} ground multiple $^2F_{7/2}$ to the excited multiple $^2F_{5/2}$.

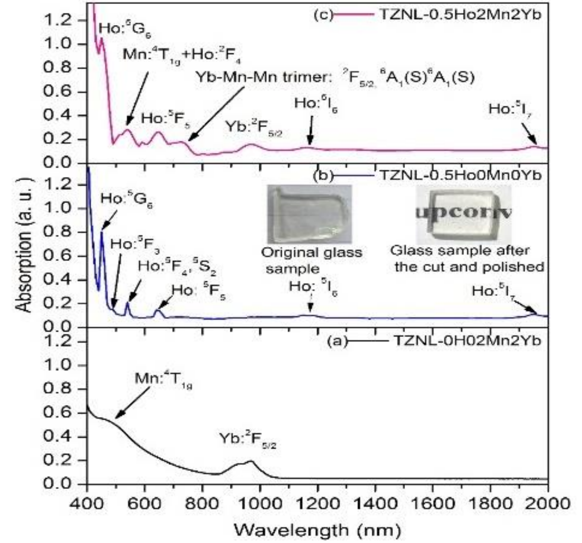


Fig. 2: Absorption spectra of (a) TZNL-0Ho2Mn2Yb, (b) TZNL-0.5Ho0Mn0Yb, and (c) TZNL-0.5H02Mn2Yb glass samples.

Usually, the absorption spectrum of Yb^{3+} peak near 980 nm in tellurite glass is stronger and narrower [27]. However, in this study, the absorption spectrum of Yb^{3+} peak at ~977 nm is weaker and wider. This is possible owing to (i) the overlap in adjacent transitions, namely, the $^5F_4$, $^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ and $^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ transitions of Ho^{3+} with the $^4T_2(^4G) \rightarrow {}^6A_1(^6S)$ transition of Mn^{2+}; and (ii) the formation of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer, through which the absorption spectrum of Yb^{3+} combined with $|{}^2F_{5/2}, {}^6A_{1g}(S)\ {}^6A_{1g}(S)\rangle$ and $|{}^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\ {}^6A_{1g}(S)\rangle$ has levels creating an overlap of the adjacent transitions, namely, the $|{}^2F_{5/2}, {}^6A_{1g}(S)\ {}^6A_{1g}(S)\rangle \rightarrow |{}^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\ {}^6A_{1g}(S)\rangle$ transition of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer and the $^5F_{5/2} \rightarrow {}^5F_{7/2}$ transition of Yb^{3+}. In addition, the absorption spectrum of Yb^{3+} in this study is also similar to the results by Azam [28]. Curve (c) of Fig. 2 shows the absorption spectrum of Ho^{3+}/Yb^{3+}/Mn^{2+} co-doped in TZNL-0.5Ho2Mn2Yb glass sample. From this figure, all absorption spectra of Ho^{3+}, Yb^{3+}, and Mn^{2+} ions are clearly shown. In addition, the strong absorption spectra of Ho^{3+}/Yb^{3+}/Mn^{2+} co-doped band are centered at 493 nm owing to the overlap of $^5I_8 \rightarrow {}^5F_3$ transition of Ho^{3+} and $^6A_1(^6S) \rightarrow {}^4T_1(^4G)$ transition of Mn^{2+} [37–39].

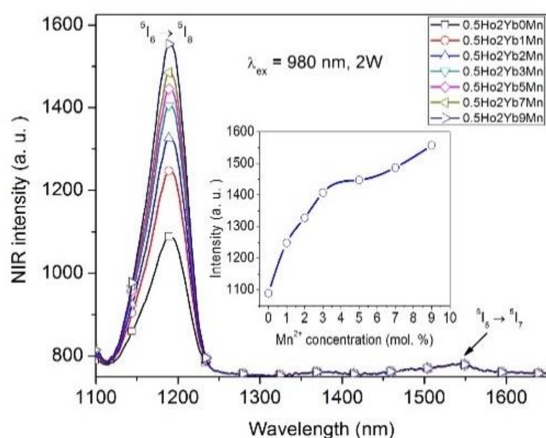
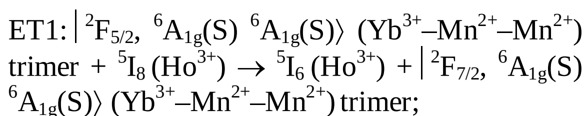


Fig. 3: NIR emission spectra of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped in TZNL-1 glass samples under 980 nm LD excitation and a pumping power of 2.0 W within the range of 1100–1650 nm.

The NIR emission spectra of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped in TZNL-1 glass samples within the range of 1100–1650 nm under 980-nm LD excitation and a pumping power of 2.0 W are shown in Fig. 3. As the figure indicates, the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped band centered at 1.55 µm appears to be weak; in addition, with an increase in the Mn^{2+} concentration, the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped band centered at 1.55 µm remains almost unchanged, whereas with an increase in the Mn^{2+} concentration, the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped band centered at 1190 nm is significantly increased (see the inset of Fig. 3). These results indicate that the ET process from $|^2F_{5/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^6A_{1g}(S)\rangle \rightarrow |^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^6A_{1g}(S)\rangle$ transition of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer to the $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ transition of Ho^{3+} occurs. The following mechanism of the ET process from (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer to Ho^{3+} is proposed:


ET1: $|^2F_{5/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^6A_{1g}(S)\rangle$ (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer + $^5I_8\,(Ho^{3+}) \rightarrow {}^5I_6\,(Ho^{3+}) + |^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^6A_{1g}(S)\rangle$ (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer;

ET2: $|^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^4T_{1g}(G)\rangle$ (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer + $({}^5F_4, {}^5S_2)(Ho^{3+}) \rightarrow {}^5I_8(Ho^{3+}) + |^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^6A_{1g}(S)\rangle$ (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer;

ET3: $^4T_2(^4G)(Mn^{2+}) + {}^5F_5(Ho^{3+}) \rightarrow {}^6A_1(^6S)(Mn^{2+}) + {}^5I_8\,(Ho^{3+})$.

The mechanism of the ET processes of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer and Ho^{3+} in TZNL glasses under 980 nm of LD excitation is shown in Fig. 4. First, for the Yb^{3+} emission at ~991 nm, the $^2F_{5/2}$ level of Yb^{3+} is directly excited by the 980 nm LD. Next, the Yb^{3+} promotes a cooperative energy, which is transferred to the $^5F_3$ level of Ho^{3+}. At the same time, the pump energy absorbed by the $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition of Yb^{3+} is transferred to the $^5I_6$ level of Ho^{3+} leading to an increase in the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped band centered at 1190 nm. The NIR emission of Mn^{2+}/Yb^{3+} co-doped band centered at 1190 nm cannot be observed [26, 27]. However, the Mn^{2+} is combined with Yb^{3+} to form a (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer [31], and the energy of Mn^{2+} is transferred to Ho^{3+}, contributing to an increase in the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped [33].

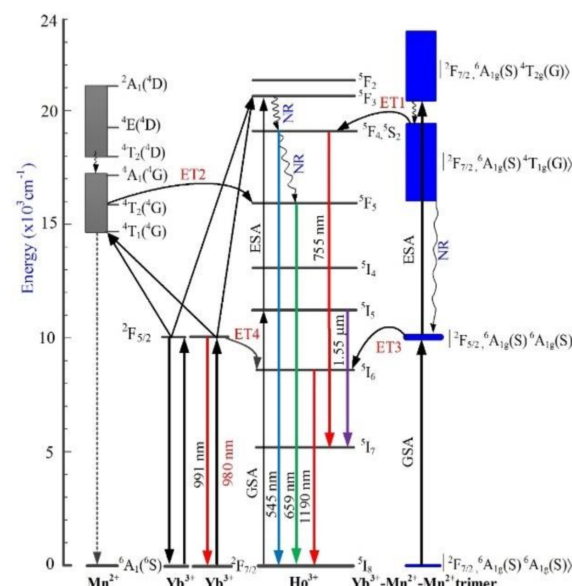


Fig. 4: ET processes of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer and Ho^{3+} in TZNL glasses.

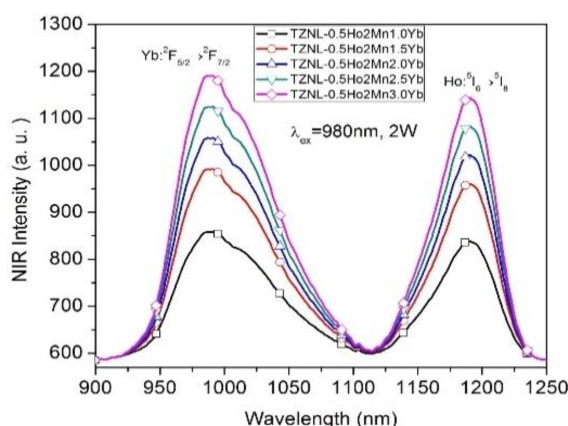


Fig. 5: NIR emission spectra of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped TZNL-2 glass samples in the range of 900–1250 nm.

The variations in the molar Yb^{3+} concentration, while maintaining the Ho^{3+} and Mn^{2+}

concentrations in the glass composition, are also given for comparison in the second component of TZNL-2 glass. Fig. 5 shows the NIR emission spectra of TZNL-2 glass samples within the range of 900–1,250 nm under 980 nm of LD excitation, at a pumping power of 2.0 W. As shown in Fig. 5, with the increase in the Yb^{3+} concentration, the NIR emissions intensity of Yb^{3+} band centered at ~991 nm is significantly increased. At the same time, the NIR emission intensity of Ho^{3+} band centered at 1190 nm also increases. These results confirm that the ET process from Yb^{3+} to Ho^{3+} occurs. The following mechanism of the ET process from Yb^{3+} to Ho^{3+} is proposed [18, 31, 34]: $^2F_{5/2}(Yb^{3+})$ + $^5I_8(Ho^{3+})$ $\rightarrow$ $^2F_{7/2}(Yb^{3+})$ + $^5I_6(Ho^{3+})$ (ET4).

To further validate the ET processes between the (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer and Ho^{3+}, the fluorescence lifetime $\tau_{Yb\text{-}Mn\text{-}Mn}$ of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer in TZNL-1 glass samples at 612 nm, corresponding to the $|^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^4T_{1g}(G)\rangle \rightarrow |^2F_{7/2}, {}^6A_{1g}(S)\, {}^6A_{1g}(S)\rangle$ transition under 980 nm of LD excitation at a pumping power of 2.0 W, is measured and the results are shown in Fig. 6(a).

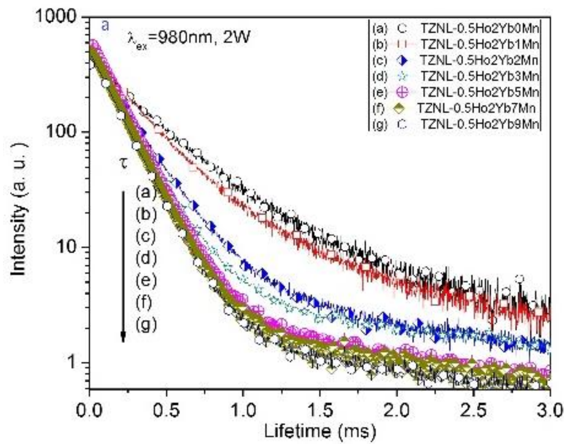


Fig. 6: (a) Fluorescence lifetime of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer at 612 nm in TZNL-1 glass samples.

The average fluorescence lifetime $\tau_{Yb\text{-}Mn\text{-}Mn}$ for the TZNL-1 glass samples can be calculated using the following formula [5, 35]:

$$\tau = \frac{A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2}{A_1\tau_1 + A_2\tau_2} \qquad (1)$$

Here, parameters A_1 and A_2 are constants, and τ_1 and τ_2 are the rapid and slow lifetime of the exponential components, respectively. The average fluorescence lifetimes of TZNL-0.5Ho2Yb0Mn, TZNL-0.5Ho2Yb1Mn, TZNL-0.5Ho2Yb2Mn, TZNL-0.5Ho2Yb3Mn, TZNL-0.5Ho2Yb5Mn TZNL-0.5Ho2Yb7Mn and TZNL-0.5Ho2Yb9Mn glass samples were calculated to be approximately 216.8, 199.5, 162.6, 147.8, 128.5, 125.2, and 120.1 μs, respectively.

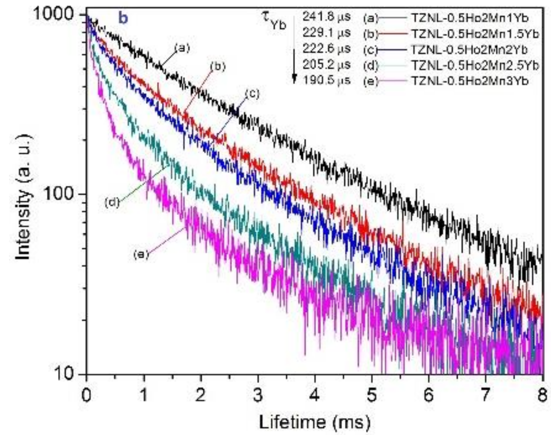


Fig. 7: (b) Fluorescence lifetime of Yb^{3+} ions at 991 nm in TZNL-2 tellurite glass samples.

Similarly, to further validate the ET process between Yb^{3+} and Ho^{3+} ions, the fluorescence lifetime τ_{Yb} of Yb^{3+} ions at ~991 nm in TZNL-2 glass samples under a 980-nm LD excitation and a pumping power of 2.0 W were measured, the results of which are shown in Fig. 6 (b). Using formula (1), the average fluorescence lifetimes τ_{Yb} of TZNL-0.5Ho2Mn1Yb, TZNL-0.5Ho2Mn1.5Yb, TZNL-0.5Ho2Mn2Yb, TZNL-0.5Ho2Mn2.5Yb, and TZNL-0.5Ho2Mn3Yb glass samples were calculated as approximately 241.8, 229.1, 222.6, 205.2, and 190.5 μs, respectively. The fluorescence lifetimes of Yb^{3+} at ~991 nm corresponding to a $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition were found to decrease with an increase in the Yb^{3+} concentration, which is strong evidence of ET from a $^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ transition of Yb^{3+} to $^5I_6 \rightarrow {}^5I_8$ transition of Ho^{3+} ions.

CONCLUSIONS

To summarize, TeO_2–ZnO–Na_2CO_3–La_2O_3 tellurite glasses were successfully prepared using a conventional melt-quenching method. The effects of (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer on the enhancement of the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped bands in TeO_2–ZnO–Na_2CO_3–La_2O_3 tellurite glasses centered 1190 nm was successfully investigated. Owing to the ET processes from the (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer

to Ho^{3+}, the NIR emissions intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped band centered 1190 nm was significantly increased. When the Mn^{2+} concentration increased from 0 to 7.0 mol. %. This result indicates that the Mn^{2+} and (Yb^{3+}–Mn^{2+}–Mn^{2+}) trimer might provide a new option for studying the enhancement of the NIR emission intensity of Ho^{3+}/Yb^{3+} co-doped in tellurite glasses. In addition, the tellurite glasses used in this study are characterized by their thermal stability, which is required for laser material applications.

Acknowledgments

This work was supported by the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development (NAFOSTED) under Grant No. 103.03-2019.56.

References

1. V. Moizan, V. Nazabal, J. Troles, P. Houizot, J.L. Adam, J.L. Doualan, R. Moncorgé, F. Smektala, G. Gadret, S. Pitois, and G. Canat, Opt. Mater. **31**, 39–46 (2008).
2. T. Feng, F. Yan, W. Peng, Q. Li, S. Tan, J. Wang, and X. Wen, Opt. Fiber Technol. 18, 204–208 (2012).
3. F. Enrichi, C. Armellini, S. Belmokhtar, A. Bouajaj, A. Chiappini, M. Ferrari, A. Quandt, G.C. Righini, A. Vomiero, and L. Zur, J. of Lumin. 193, 44–50 (2018).
4. A. Riverola, A. Mellor, D. Alonso Alvarez, L. Ferre Llin, I. Guarracino, C. N. Markides, D. J. Paul, D. Chemisana, and N. Ekins-Daukes, Solar Ener. Mater. and Solar Cell. 174, 607–615 (2018).
5. H.K. Dan, D.C. Zhou, Z.W. Yang, Z.G. Song, X. Yu, and J.B. Qiu, J. of Non-Cryst. Solid. 414, 21–26 (2015).
6. S.F. León-Luis, V. Monteseguro, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, D. Alonso, J.M. Cáceres, and V. Lavín, J. of Lumin. 179, 272–279 (2016).
7. S.B. Wang, C.Z. Li, C.F. Yao, S.J. Jia, Z.X. Jia, G.S. Qin, and W.P. Qin, Opt. Mater. 64, 421–426 (2017).
8. R.J. Cao, Y. Lu, Y. Tian, F.F. Huang, S.Q. Xu, J.J. Zhang. Opt. Mater. Exp. 6, 2253 (2016).
9. D. Gelija, L. Kadathala, and D.P.R. Borelli, Opt. Mater. 78, 172–180 (2018).
10. Q.C. Sheng, X.L. Wang, and D.P. Chen, J. of Quan. Spectro. & Radi. Trans. 141, 9–13 (2014).
11. N. Kiran. Eu3+ ion doped sodium–lead borophosphate glasses for red light emission. J. of Mole. Struct. 22, 93–98 (2014).
12. K. Shinozaki, W. Pisarski, M. Affatigato, T. Honma, and T. Komatsu, Opt. Mater. 50, 238–243 (2015).
13. S.X. Shen, A. Jha, E. Zhang, and S. Wilson, J. of Lumin. 126, 434–440 (2007).
14. D.D. Yin, F.J. Yang, L.B. Wu, Y.X. Zhou, H.J. Zhou, and X.S. Wang, J. of Alloy. and Comp. 618, 666–672 (2015).
15. A. Jha, B. Richards, G. Jose, T. Teddy-Fernandez, P. Joshi, X. Jiang, and J. Lousteau, Prog. in Mater. Sci. 57, 1426–1491 (2012).
16. J.E. Stanworth, Nature 169, 581–2 (1952).
17. J.S. Wang, E.M. Vogel, and E. Snitzer, Opt. Mater. 3, 187–203 (1994).
18. B. Zhou, L.L. Tao, C.Y.Y. Chan, W. Jin, Y.H. Tsang, and E.Y.B. Pun, J. of Lumin. 137, 132–137 (2013).
19. Q. Xu, H. Lin, H. Teng, C. Chen, and S.M. Zhou, J. of Non-Cryst. Solid. 403, 84–87 (2014).
20. F. Anquez, E. Courtade, A. Sivery, P. Suret, and S. Randoux, Opt. Exp., 18, 22928 (2010).
21. M. Seshadri, L.C. Barbosa, and M. Radha, J. of Non-Cryst. Solid. 406, 62–72 (2014).
22. C.Z. Wang, Y. Tian, X.Y. Gao, Q.H. Liu, F.F. Huang, B.P. Li, J.J. Zhang, and S.Q. Xu, J. of Lumin. 194, 791–796 (2018).
23. H.K. Dan, D.C. Zhou, R.F.Wang, J. Qiao, Z.W. Yang, Z.G. Song, X. Yu, and J.B. Qiu, Opt. & Lase. Tech. **64**, 264–268 (2014).
24. H.K. Dan, D.C. Zhou, R.F. Wang, J. Qiao, Z.W. Yang, Z.G. Song, X. Yu, and J.B. Qiu, Mater. Lett. 150, 76–80 (2015).
25. Y. Tian, R.R. Xu, L.L. Hu, and J.J. Zhang. J. of Quanti. Spectro. and Radi. Trans. 113, 87–95 (2010).
26. M.R. Dousti, M.R. Sahar, S.K. Ghoshal, Raja J. Amjad, and A.R. Samavati, J. Mol. Struct. 1035, 6–12 (2010).
27. M.A. Merzliakov, VV. Kouhar, G.E. Malashkevich, and E.V. Pestryakov, Opt. Mater. 75, 142–149 (2018).
28. M. Azam, and V.K. Rai, Soli. Stat. Sci., 66, 7–15 (2017).
29. Y.Tian, L.Y. Zhang, S.Y. Feng, R.R. Xu, L.L. Hu, and J.J. Zhang, Opt. Mater. 32, 1508–1513 (2010).
30. E.H. Song, S. Ding, M. Wu, S. Ye, F. Xiao, S.F. Zhou, and Q.Y. Zhang, Adv. Opt. Mater. 2, 670–678 (2014).
31. W.R. Wang, Z.Y. Huang, H.P. Gao, X.Y. Cheng, and Y.L. Mao, Opt. Mater. 62, 494–498 (2016).
32. S. Ye, E. H. Song, and Q.Y. Zhang, Adv. Sci. 3, 1600302 (2016).
33. L.L. Han, H.H. Yao, S.L. Miao, S. Wang, J. Zhao, T. Sun, C. Guo, Z.P. Ci, and C.W. Wang, J. of Lumin. 197, 360–369 (2018).
34. H.K. Dan, N.L. Thai, L.D. Tin, J.B. Qiu, D.C. Zhou, and Q. Jiao, Infrar. Phys. & Tech. 95, 33–38 (2018).
35. R. Martín-Rodríguez, and A. Meijerink, J. of Lumin. 147, 147–154 (2014).

DÂY NANO SNO_2 MỌC TRỰC TIẾP TRÊN CẢM BIẾN SINH HỌC VỚI HẠT VÀNG Ở ĐẦU DÂY NANO LÀM XÚC TÁC

Nguyễn Minh Hiếu[1]*, Nguyễn Hoàng Hải[1], Mai Anh Tuấn[2]

[1]Trung tâm Nano và Năng Lượng, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, 334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội

[2]Phòng Thí nghiệm MEMS/NEMS, Viện Ứng dụng công nghệ, 25 Lê Thánh Tông Hoàn Kiếm Hà Nội

*Email: hieu.phys@gmail.com

Tóm tắt:

Dây nano SnO_2 được chế tạo sử dụng màng mỏng và hạt nano vàng (Au) làm xúc tác. Trong nghiên cứu này chúng tôi chế tạo cảm biến sinh học trên cơ sở điện cực vàng và sử dụng hạt nano vàng phủ trên bề mặt điện cực làm việc sử dụng mặt nạ bảo vệ điện cực so sánh. Trong nghiên cứu này chúng tôi đưa ra giải thích về cơ chế mọc dây nano với việc sử dụng vàng làm chất xúc tác và giải thích phân nhánh của dây nano. Với việc sử dụng kết hợp màng mỏng và hạt nano vàng giúp giải thích rõ về cơ chế mọc dây và vai trò của vàng tạo thành trong quá trình mọc dây nano. Dây nano SnO_2 sử dụng cho cảm biến sinh học với mục đích tăng tỉ số diện tích bề mặt trên thể tích để phát hiện ADN với giới hạn phát hiện 4,47x 10^{-11}M.

Từ khóa*:* Dây nano SnO_2, nano Au, cảm biến sinh học, cơ chế mọc dây.

GIỚI THIỆU

Dây nano SnO_2 là bán dẫn loại n với (Eg=3.6 eV tại 300 K) được ứng dụng trong trong các thiết bị quang điện tử [1], cảm biến sinh học [2], cảm biến khí [3], [4], [5] pin lithium [6] và trong pin mặt trời [7], [8], [9]. Gần đây, do các tính chất thú vị của dây SnO_2 để phát triển ADN [2], [10], [11], [12] hứa hẹn cho một kỹ thuật phân tích nhanh, di động và hiệu quả với chi phí thấp và độ chính xác cao. Cảm biến sinh học gồm 4 bộ phận chính: i) Đầu thu sinh học có tác dụng bắt cặp và phát hiện tác nhân sinh học cần đo, ii) Tác nhân cố định giúp gắn đầu thu lên điện cực, iii) Bộ phận chuyển đổi tín hiệu giúp chuyển đổi tín hiệu sinh học thành tín hiệu đo được, iv) Bộ phận xử lý tín hiệu để máy tính có thể xử lý. Trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng đầu thu sinh học là ADN, trong cảm biến AND (đầu thu sinh học) cần gắn trên (tác nhân cố định) dây SnO_2. Sau đó, ADN dò sẽ lai hóa đặc hiệu với ADN đích dẫn đến thay đổi điện hóa. Tương tác ADN là đặc hiệu và ổn định vì thế để phát triển cảm biến ADN tốt các nhà nghiên cứu tập trung cải thiện tính chất của quá trình cố định AND dò. Mật độ ADN dò tăng lên trên bộ phận chuyển đổi tín hiệu của cảm biến dẫn đến cảm biến có giới hạn phát hiện thấp. Dây nano SnO_2 ổn định về tính chất hóa học và có tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và thể tích lớn. Dây nano có thể được chế tạo trên điện cực làm việc (WE) của cảm biến bằng phương pháp gián tiếp hoặc trực tiếp. Trong phương pháp gián tiếp, vật liệu nano được tổng hợp trước sau đó được phủ lên các điện cực làm việc bằng cách quay phủ hoặc nhỏ lắng đọng [13], [14], [15]. Các dây nano được sắp xếp thành dạng màng hai chiều và bị kết đám. Trong phương pháp trực tiếp dây nano được mọc trực tiếp và đúng vị trí lên điện cực WE của cảm biến và không làm ảnh hưởng đến điện cực so sánh (RE) và điện cực đếm (CE) đây là một điểm khó khăn trong chế tạo cảm biến sử dụng dây nano. Trong nghiên cứu này dây nano được mọc chính xác vị trí của WE bằng cách sử dụng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) sử dụng mặt nạ. Dây nano SnO_2 sẽ mọc trực tiếp và vuông góc với bề mặt WE sẽ giải quyết được vấn đề dây nano bị kết đám và giúp tăng diện tích bề mặt. Việc sử dụng hạt nano Au và màng Au trong quá trình mọc dây nano giúp giải thích rõ cơ chế mọc dây nano. Một quá trình chức năng hóa bề mặt dây nano bằng nhóm amino sẽ được thực hiện bằng phương pháp (CVD) giúp cho việc gắn kết ADN đơn giản và hiệu quả giúp quy trình chế tạo cảm biến tích hợp bằng hệ CVD và có thể chế tạo nhiều mẫu và lặp lại trong cùng 1 quy trình chế tạo.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất

Đế silic có đường kính 10 cm (Silicon Material Inc), chất cảm quang AZ5214, Bia Ti và Au có đường kính 5 cm, bột Sn(Merk), acetone, isopropal (Merk), Ar và Oxy (99.999%) (Messer), ADN chứa trong dung dịch (IDT Co).

Phương pháp phân tích

Hệ nhiễu xạ tia X(Bruker D5005), Kính hiển vi điện tử quét (SEM) (NOVA SEM, FEI 450), Kính hiển vi điện tử truyền qua(TEM) (JEOL 5410), Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao(HRTEM) (TEC NAI G2-20), Phần mềm CrysTBox).

Chế tạo điện cực vàng

Hệ điện cực đo bao gồm điện cực so sánh và điện cực làm việc có dạng hình tròn đường kính 1 mm được thiết kế bằng phần mềm Clewin. Sau đó mặt nạ được in trên đế nhựa trong suốt và gắn vào tấm kính corning có khả năng cho ánh sáng tử ngoại truyền qua hơn 98% để tạo thành bộ mặt nạ sử dụng cho quá trình quang khắc. Đế silic được rửa bằng dung dịch H_2SO_4/H_2O_2 tỉ lệ 3:1 trong thời gian 30 phút, sau đó được rửa bằng sạch bằng Acetone, Propanol và nước khử ion. Đế silic được oxi hóa ở nhiệt độ 1050^oC trong thời gian 60 phút để tạo thành lớp SiO_2 là một lớp chất cách điện. Đế SiO_2/Si sau đó được quay phủ sử dụng chất cảm quang AZ 5214 để tạo thành một màng mỏng chất cảm quang trên bề mặt. Sau đó sử dụng hệ quang khắc với bước sóng ánh sáng 254 nm và thời gian chiếu sáng 5s, ánh sáng đi qua mặt nạ đã được thiết kế và chế tạo ở trên tác động vào chất cảm quang làm thay đổi tính chất của lớp cảm quang. Phần không bị ánh sáng chiếu sẽ còn lại trên đế SiO_2/Si, phần chất cảm quang bị chiếu sáng khi nhúng vào dung dịch TAMH thì bị hòa tan. Các chi tiết của điện cực đã được tạo thành khuôn trên chất cảm quang. Sau đó đế được rửa sạch bằng nước khử ion và thổi khí N_2 để sấy khô trước khi cho đế vào hệ phún xạ chế tạo lớp màng mỏng Ti (50 nm) và Au (100nm). Hệ phún xạ sử dụng là SYSKEY (Taiwan) khi đế đặt vào trong buồng phún chân không được hút đến áp suất $5x10^{-6}$ Torr. Sau đó khí Ar được đưa vào buồng phún xạ, điều kiện phún xạ với áp suất $5x10^{-3}$ Torr, công suất nguồn DC là 100W trong thời gian 6 phút với Ti và 8 phút với Au. Sau đó đế được đưa vào bể chứa acetone và rung siêu âm 5 phút để loại bỏ các chất cảm quang còn lại trên đế. Đế được sấy khô và ủ ở nhiệt độ 350^oC trong chân không. Sau đó các điện cực được cắt sử dụng hệ Dicing saw (DAD 322 Disco). Các điện cực này sẽ được sử dụng cho quy trình mọc dây nano.

Chế tạo hạt nano vàng sửa dụng $NaBH_4$

Hạt nano vàng được chế tạo bằng phương pháp hóa ướt. 5ml dung dịch $NaBH_4$(Merk) có nồng độ 0.01M được thêm vào 25 ml dung dịch $HAuCl_4$ có nồng độ 0.001M chứa trong bình 50 ml. Sử dụng khuấy từ khuấy mẫu trong thời gian 15 phút dung dịch chuyển dần từ mẫu vàng sang màu đỏ. Dung dịch hạt nano vàng được bảo quản ở nhiệt độ phòng để sử dụng cho quy trình tiếp mọc dây nano.

Chế tạo dây nano SnO_2 trên điện cực Au

Hạt nano vàng và điện cực vàng sau khi chế tạo ở trên được tiếp tục sử dụng. Sử dụng 20 µl được nhỏ lên điện cực WE để làm xúc tác trong quá trình mọc dây. Sau khi nhỏ điện cực được để khô tự nhiên tại nhiệt độ phòng trong phòng sạch. Các điện cực sau đó được đặt vào hệ mặt nạ bảo vệ với thiết kế bảo vệ điện cực RE và CE. Điện cực vàng được đặt trong mặt nạ chế tạo bằng thép chịu nhiệt, kích thước của mặt nạ (48,6 x 10 x 5 mm). Phần mặt nạ tại vị trí WE được đục thủng lỗ tròn đường kính 1 mm để vật liệu Sn và O_2 có thể đi từ nguồn đến lắng đọng trên WE hình thành dây nano. Quá trình lắp điện cực vào mặt nạ được sử dụng kính hiển vi quang học để quan sát và cố định bằng hai chốt hãm để đảm bảo vị trí điện cực WE đúng tại lỗ thủng trên mặt nạ. Mặt nạ chứa điện cực sau đó được đặt vào trong hệ CVD để tiến hành quá trình mọc dây nano. Cấu trúc của hệ CVD bao gồm lò ống (Lindberg Model TF55035A), trong lò đặt 1 ống thạch anh có đường kính 25,4 mm và chiều dài 700 mm. Một đầu của ống thạch anh được nối với 1 bơm hút chân không và một đầu được nối với chai khí O_2 có gắn hệ điều khiển khí MFC cho phép điều khiển chính xác lưu lượng khí thổi vào ống. Dây nano được mọc trong lò CVD ở điều kiện nhiệt độ 750^oC, tốc độ thổi khí O_2 là 0,5(cm^3/phút), áp suất trong ống thạch anh là $5x10^{-2}$ (Torr). Bột Sn được đặt trong thuyền gốm và đặt cách vị trí của điện cực WE là 15 mm.

Gắn kết ADN lên bề mặt điện cực và xác định nồng độ ADN bằng phương pháp khuếch đại vi sai

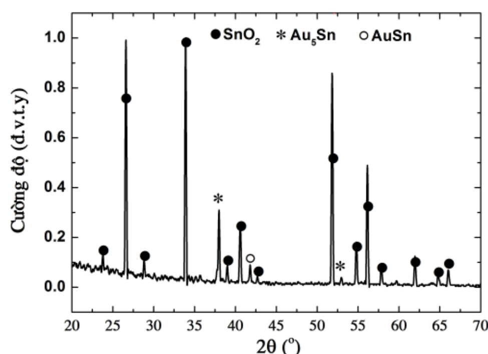
Sau khi mọc dây nano SnO_2 trên điện cực WE. Hệ CVD tiếp tục được sử dụng để chức năng hóa dây nano bằng cách sử dụng dung dịch APTES đặt vào nguồn vật liệu và bốc bay ATPES từ nguồn vật liệu đến điện cực làm việc trong hệ CVD ở nhiệt độ 150^oC áp suất $7{,}5.10^{-2}$ Torr.

Sau đó mẫu được sử dụng để gắn kết ADN dò và ADN đích. Quá trình gắn kết được kiểm tra bằng cách sử dụng kính hiển vi huỳnh quang để kiểm

tra ADN trên điện cực WE. Phép đo lai hóa ADN được thực hiện ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng bộ khuếch đại SR830 DSP. Một dòng điện có tần số 10 kHz và biên độ 100 mV. Hệ Lockin được sử dụng để so sánh tín hiệu đầu ra của hai cảm biến. Một cảm biến đóng vai trò là cảm biến làm việc và một cảm biến đóng vai trò là cảm biến tham chiếu. Tín hiệu thay đổi khi nhỏ 20 µl dung dịch chứa ADN so với mẫu đối chứng 20 µl nhưng không có ADN. Sự khác biệt giữa hai tín hiệu được khuếch đại và hiển thị trên máy tính. Các nồng độ ADN khác nhau được sử dụng trong nghiên cứu này để tìm ra giới hạn phát hiện của cảm biến.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Cấu trúc tinh thể của dây nano

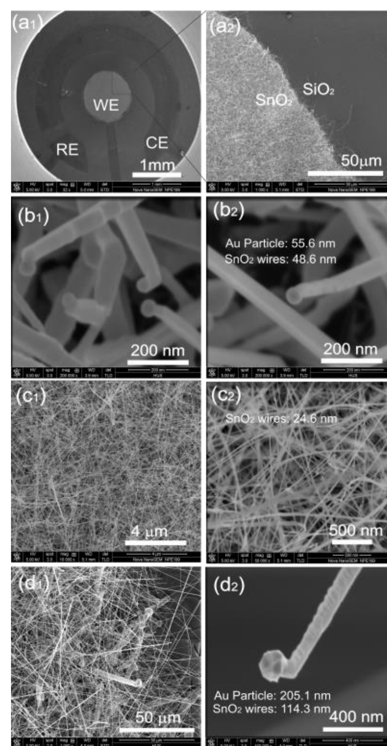


Hình 1: Kết quả nhiễu xạ tiaX của dây nano SnO_2 trên bề mặt điện cực làm việc (WE)

Hình 1 là kết quả nhiễu xạ tiaX của dây nano SnO_2 mọc trên màng mỏng vàng với xúc tác của hạt nano vàng. Trong kết quả này chỉ ra cấu trúc của dây nano là tetragonal rutile khi so sánh với phổ chuẩn của mẫu khối SnO2 (JPCDS 41-1445). Tuy nhiên trong phổ nhiễu xạ xuất hiện đỉnh phổ của thành phần Au_5Sn và AuSn. Đỉnh Au_5Sn tại vị trí 37.8° và 52.4° của mặt (006) và (116) so sánh phổ chuẩn của Au5Sn (PDF.No.31-0568) có cấu trúc Rhombohedral Au_5Sn. Trong khi đó vị trí đỉnh tại 41.7° là của hexagonal AuSn với mặt tinh thể (110) theo AuSn (PDF no. 08-0463).

Hình dạng và kích thước hình của dây nano

Trong hình $2a_1$ là ảnh chụp kính hiển vi điện tử (SEM) của bề mặt cảm biến. Cảm biến có 3 điện cực trong đó điện cực đếm (CE) và điện cực so sánh (RE) nằm bao quanh điện cực làm việc (WE) có dạng hình tròn đường kính 1 mm. Chúng tôi sử dụng mặt nạ bằng thép chịu nhiệt để bảo vệ hai điện cực RE và CE. Phần cửa sổ mẫu tại vị trí WE được mở ra để vật liệu Sn và O_2 lắng đọng trên bề mặt của WE tạo thành dây nano trên bề mặt WE. Hình $2a_2$ là ảnh chụp SEM của mẫu với thang đo 50 µm tại vị trí mép của WE, quan sát thấy dây nano SnO_2 chỉ mọc tại vị trí của WE phần đế silic không có Au không quan sát thấy dây nano mọc. WE là một màng mỏng Au (90nm). Như vậy có thể kết luận dây nano SnO_2 chỉ mọc tại vị trí có Au làm chất xúc tác. Trong nghiên cứu này chúng tôi tiến hành 03 mô hình thí nghiệm để kiểm tra ảnh hưởng của xúc tác của Au lên quá trình mọc dây nano SnO_2 để hiểu rõ về cơ chế mọc dây và để điều khiển quá trình mọc dây nano theo hình dạng và kích thước mong muốn.

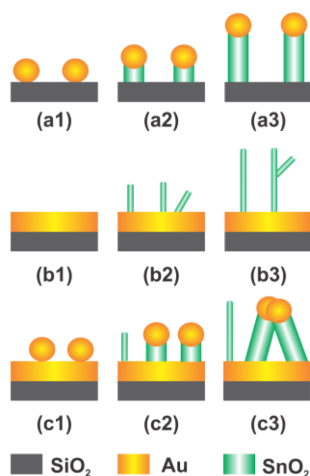


Hình 2: Ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của dây nano SnO_2 trên bề mặt điện cực làm việc (WE).

Mô hình đầu tiên là chỉ sử dụng hạt nano Au phủ lên bề mặt của đế silic và tiến hành mọc dây nano. Mô hình thứ hai là sử dụng màng mỏng vàng để mọc dây nano. Mô hình cuối cùng chúng tôi sử dụng là kết hợp hạt nano Au phủ lên màng mỏng Au để mọc dây nano. Kết quả quan sát trên ảnh SEM về hình dạng và kích thước dây nano như trên hình 2. Hình $2b_1$ và $2b_2$ là ảnh SEM của mô hình mọc đầu tiên chỉ sử dụng hạt nano Au. Trong ảnh SEM này quan sát thấy dây nano có kích thước trung bình 46.8 nm và có hạt

nano ở đầu dây với kích thước 55.6 nm. Tỉ số giữa kích thước hạt và dây nano là: 1.2. Hình $2c_1$ và $2c_2$ là ảnh SEM của mô hình mọc thứ 2 chỉ sử dụng màng mỏng Au dây nano mọc có kích thước trung bình 24.6 nm. Không quan sát thấy hạt nano Au ở đầu dây nano. Hình $2d_1$ và $2d_2$ là ảnh SEM của mô hình mọc kết hợp sử dụng màng mỏng Au và hạt nano Au. Theo sự hiểu biết của chúng tôi đây là nghiên cứu lần đầu tiên sử dụng kết hợp hai loại xúc tác là màng mỏng Au và hạt Au. Chúng tôi quan sát thấy có 2 dạng dây nano mọc trên cùng 1 chip. Loại dây nano không có hạt ở đầu dây có đường kính trung bình 25.2 nm và loại dây nano có hạt nano ở đầu, có đường kính dây nano trung bình 114,3 nm và hạt nano ở đầu có đường kính 205,1 nm. Tỉ số giữa kích thước hạt và dây nano là: 1.8.

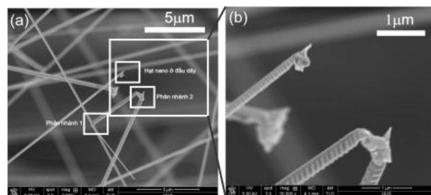
Cơ chế mọc dây nano



Hình 3: Mô hình cơ chế mọc hạt của dây nano SnO_2. (a1-a3) dây nano mọc chỉ sử dụng hạt nano Au, (b1-b3) dây nano mọc chỉ sử dụng màng mỏng Au, (c1-c3) dây nano mọc sử dụng kết hợp cả hạt nano Au và màng mỏng nano Au.

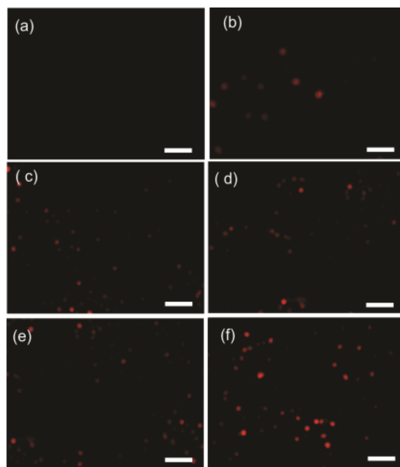
Trong mô hình 1 trong hình 3a1 lúc đầu hạt nano vàng nằm trên đế SiO_2 khi mọc dây sử dụng phương pháp lắng đọng pha hơi tiền chất Sn di chuyển từ nguồn vật liệu đến bề mặt hạt nano Au và bám lại bề mặt hạt nano Au tạo thành hợp kim lỏng Au-Sn ở nhiệt độ thấp 314^{o}C thấp hơn so với nhiệt độ nóng chảy của Au tinh khiết [16-17]. Khi khí O_2 được thổi vào ống phản ứng thì O_2 bám vào hỗn hợp hợp kim Au-Sn, ở đây Au thể hiện rõ vai trò xúc tác đó là giúp O_2 phân tử bị tách thành O nguyên tử [18] và giúp Sn có thể phản ứng với nhau với năng lượng kích hoạt thấp hơn. Từ đó trong hỗn hợp tạo thành mầm SnO_2 trong Au-Sn. Mặt khác SnO_2 và Au-Sn gần như không có sự tương tác do vậy nên SnO_2 bị đẩy ra khỏi Au-Sn. Do liên kết Au với đế SiO_2 yếu nên khi hình thành SnO_2 sẽ đẩy hạt Au lên khỏi đế như trong hình 3a2 và ở dây nano xuất hiện hạt Au ở đầu dây nano SnO_2 và không quan sát thấy sự phân nhánh của dây nano các dây nano tiếp tục mọc theo định hướng của hạt nano. Trong mô hình này vật liệu Sn và O_2 để tiếp tục mọc dây sẽ được lấy từ việc hạt Au hấp phụ Sn từ phía trên nên gọi cơ chế mọc này là từ trên xuống dưới. Trong mô hình mọc thứ 2 hình 3b1 sử dụng màng mỏng Au dày 90 nm để mọc dây nano. Trong mô hình này khi Sn đến bề mặt màng Au xảy ra quá trình khuếch tán giữa lớp tiếp xúc giữa Au và Sn với tốc độ [19], do đó sẽ hình thành một lớp hợp kim Au-Sn trên bề mặt Au. Màng Au bị nóng chảy cục bộ phần mà Sn khuếch tán vào đây chính là điểm khác biệt so với cơ chế mọc mô hình 1. Trong mô hình 1 thì do kích thước Au nhỏ và dạng cầu nên khi Sn bám vào hạt Au và khuếch tán có thể xảy ra hoàn toàn và nóng chảy toàn bộ hạt. Đối với việc sử dụng màng Au không nóng chảy toàn bộ mà chỉ có 1 lớp bề mặt Au phía trên nóng chảy còn lại lớp Au phía dưới vẫn liên kết tốt với đế SiO_2. Khí O_2 đến bề mặt Au-Sn bị hấp phụ và giống mô hình 1 Au sẽ giúp phân tách O_2 và giúp phản ứng Sn và O_2 xảy ra với mức năng lượng thấp hơn. Khi mầm SnO_2 tạo thành trên Au-Sn nó sẽ có dạng cầu do điều kiện về năng lượng Gibbs cực tiểu [20]. Quá trình tiếp tục xảy ra O_2 và Sn tiếp tục được hấp phụ trên lớp Au-Sn và tạo thành nguyên tử SnO_2 bám vào mầm SnO_2 đã tạo thành trước đó và hình thành dây SnO_2 như hình 3b2. Do việc cung cấp Sn và O_2 từ lớp Au-Sn ở phía dưới nên chúng tôi gọi phương pháp này là mọc từ dưới lên trên. Trong mô hình này sẽ không quan sát thấy hạt nano Au ở đầu dây. Tuy nhiên mô hình này quan sát và giải thích được cơ chế phân nhánh của dây nano. Các dây nano SnO_2 hình thành trên lớp màng lỏng Au-Sn nên có khả năng di chuyển trong lớp màng lỏng này do tương SnO_2 và Au-Sn không có liên kết, SnO_2 luôn có xu hướng bị đẩy ra khỏi Au-Sn và có thể kết hợp với nhau tạo thành sự phân nhánh hình 3b3. Khi phần nhánh liên kết với thân dây thì nó không thể nhận tiếp Sn và O_2 từ đế do đó nó sẽ không tiếp tục phát triển và chỉ có phần thân dây còn tiếp xúc với đế có khả năng nhận Sn và O_2 nên tiếp tục mọc dài thêm. Trong mô hình 3 trong hình 3c1 là sự kết hợp mọc của 2 mô hình 1 và 2 và đây là lần đầu tiên có sự kết hợp mọc sử dụng hạt nano Au và màng nano Au và kết quả quan sát thấy trên cùng 1 ảnh SEM. Trong mô hình kết hợp này quan sát thấy 2 loại dây nano, một loại dây nano không có hạt nano ở đầu

và 1 loại dây nano có hạt ở đầu đặc biệt lần đầu tiên chúng tôi quan sát thấy việc phân nhánh do hạt nano Au ở đầu dây. Trong cơ chế phân nhánh này có thể giải thích bằng việc sử dụng cả 2 xúc tác màng Au và hạt Au. Việc các dây nano SnO_2 có hạt vàng ở đầu dây khi mọc kết hợp với việc dây nano có thể di chuyển trong lớp Au-Sn thì có hai cách để phân nhánh trong đó cách phân nhánh 1 đã nêu trong mô hình 2 và cách phân nhánh 2 có thể quan sát trong mô hình 2 khi hai hạt nano vàng ở hai đầu dây có thể kết hợp với nhau kết quả phân nhánh của dây nano có thể quan sát thấy trong hình 4. Trong hình 4a có thể thấy hai loại phân nhánh 1 do cơ chế mọc từ dưới lên và phân nhánh hai do sự kết hợp của hai hạt nano Au ở đầu dây, cơ chế phân nhánh 2 có thể quan sát rõ trong hình 4b.



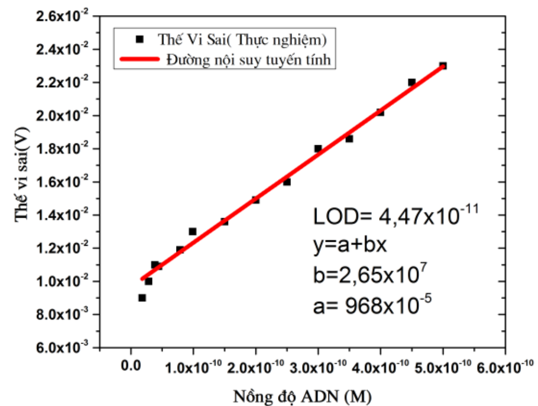
Hình 4: Ảnh chụp SEM của mẫu dây nano phân nhánh của SnO_2 do hạt Au.

Cảm biến ADN trên cơ sở dây nano



Hình 7: Ảnh chụp kính hiển vi huỳnh quang mẫu ADN gắn trên dây nano trên bề mặt dây nano, a) mẫu không có ADN, b) Nồng độ ADN là 10 nM, c) Nồng độ ADN là 20 nM, (d) Nồng độ ADN là 30 nM, (e) Nồng độ ADN là 40 nM, (f) Nồng độ ADN là 50 nM với thang đo kính hiển vi là 10μm.

Sau khi ADN dò được gắn lên điện cực làm việc thì được kiểm tra khả năng gắn kết bằng cách chụp ảnh hiển vi huỳnh quang (ZEISS 510) của bề mặt điện cực. Trong nghiên cứu này nồng độ ADN được sử dụng từ 10 nM đến 50 nM. Trong hình 7 a khi không có ADN gắn kết trên bề mặt điện cực thì không quan sát thấy các chấm đỏ tuy nhiên khi sử dụng các nồng độ ADN có gắn các nồng độ khác nhau tăng dần thì thấy xuất hiện các chấm đỏ tăng dần. Trong nghiên cứu này chúng tôi lựa chọn mẫu có nồng độ 50 nM để sử dụng cho nghiên cứu xác định nồng độ ADN đích vì khi đến nồng độ này mật độ các chấm đỏ cao nhất và nồng độ này đã cao gấp nhiều lần nồng độ ADN đích mà chúng tôi muốn phát hiện trong quy trình tiếp theo.



Hình 8. Sự phụ thuộc của nồng độ ADN vào thế vi sai.

Khi các ADN đích có nồng độ khác nhau được sử dụng để lai hóa với ADN dò và sử dụng hệ đo thế vi sai để xác định sự phụ thuộc của nồng độ ADN vào thế vi sai như trong hình 8 và sử dụng phương pháp tính giới hạn phát hiện (LOD) của ADN là (LOD=4,47x10^{-11} M), giới hạn phát hiện này thấp hơn giới hạn phát hiện đã công bố trước đây [2].

Bảng 1: Cấu trúc của ADN dò và đích

Cấu trúc của ADN	
ADN dò	5'-CGCAGGCACTCGTACTGCTCGCT-Cy3-3'
ADN đích	3'-GCGTCCGTGAGCATGACGAGCGA-5'

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã đưa ra được 3 mô hình mọc dây SnO_2 sử dụng xúc tác là Au. Trong đó giải thích được cơ chế mọc dây nano và cơ chế phân nhánh của dây nano do hạt và màng nano Au làm xúc tác. Trong đó lần đầu tiên sử dụng cả hai loại xúc tác quan sát thấy kết quả mọc hai loại dây nano SnO_2 trên cùng một mẫu. Dây nano được sử dụng cho cảm biến sinh học thu được giới hạn phát hiện thấp (LOD=4,47x10^{-11} M).

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của Trường Đại học Khoa học Tự nhiên về các thiết bị chế tạo mẫu và phân tích SEM.

Tài liệu tham khảo

1. J. Pan, H. Shen, and S. Mathur, Journal of Nanotechnology, 2012, 12, 2012.

2. M. H. Le, C. Jimenez, E. Chainet, and V. Stambouli, Sensors 2015, 8, 2015.

3. S. W. Choi, A. Katoch, J. H. Kim, and S. S. Kim ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015.

4. X. Wang, N.Aroonyadet, y.Zang, M.Mecklenburg, X.Fang, H.chen, E.Goo, C.Zou, Nano Lett ,2014.

5. R.Li, S.Chen, Z.Lou, L.Li, T.Huang, Y.Song, D.Chen, G.Shen, Sensors Actuators B, 2017.

6. Z. Ying, Q. Wan, H. Cao, Z. T. Song, and S. L. Feng, Appl. Phys. Lett, 2005.

7. A.Brikel, Y.Lee, D.Koll, W.Tremel, Energy and Environmental Science, 2012.

8. Y. J. Seo, G. W. Kim, C. H. Sung, M. S. Anwar, C. G. Lee, and B. H. Koo, Current Applied Physics, 2011.

9. J. W. Leem and J. S. Y, Materials Science and Engineering: B, 2011.

10. Y. Liu, S. Jia, and L. H. Guo, Sensors and Actuators B, 2012.

11. Y. Cheng, K.Chen, N. Meyer, J.Yuan, L.Hirst, P.Chase, P.Xiong, Biosensors and Bioelectronics, 2011.

12. E. T. Thostenson, C. Li, and T. W. Chou, Composites Science and Technology, 2005.

13. K. Balasubramanian and M. Burghard, Anal Bioanal Chem, 2006.

14. Joseph Wang, Mustafa Musameh and Yuehe Lin J. AM. CHEM. SOC, 2003.

15. Z. Zhao, W. Lei, X. Zhang, B. Wang, and H. Jiang, Sensors 10, 2003.

16. M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, NewYork, 1958.

17. H. Okamoto and T. B. Massatski, In H. Okamoto and T. B.Massalski, ASM International, 1987.

18. Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson, Catalysis by Gold, Imperial College, 2006.

19. Kurt W. Kolasinski, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 10, 2006.

20. X.L. Li, C.X. Wang, G.W. Yang, Progress in Materials Science, 2014.

TĂNG CƯỜNG HIỆU ỨNG ELECTROCALORIC TRONG SỢI NANO SẮT ĐIỆN CÓ THÀNH PHẦN BIẾN THIÊN

Lê Văn Lịch[1*], Tôn Quang Thắng[1], Nguyễn Trọng Giảng[1], Đinh Văn Hải[1]

[1]Viện Khoa học và Kỹ thuật Vật Liệu, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội.

*Email: lich.levan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, hiệu ứng electrocaloric trong sợi nano sắt điện có thành phần biến thiên được nghiên cứu sử dụng phương pháp mô phỏng số pha-trường. Sợi nano sắt điện được chế tạo từ vật liệu $Pb_{(1-x)}Sr_xTiO_3$, trong đó, tỷ lệ mol *x* của thành phần $SrTiO_3$ biến thiên theo chiều dài của sợi. Thành phần $SrTiO_3$ phân bố theo chiều dài sợi được khảo sát cho nhiều mức độ biến thiên khác nhau, tuy nhiên, tỷ lệ mol trung bình của thành phần $SrTiO_3$ trong các sợi nano sắt điện được dùng thống nhất trong nghiên cứu này là 20%. Để khảo sát hiệu ứng electrocaloric, độ lớn của phân cực điện trong các sợi nano sắt điện được tính toán tại các nhiệt độ khác nhau. Hiệu ứng electrocaloric được xác định thông qua sự thay đổi đoạn nhiệt trong sợi nano sắt điện dựa trên phương trình Maxwell. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng mức độ biến thiên của thành phần $SrTiO_3$ ảnh hưởng mạnh tới sự thay đổi đoạn nhiệt trong sợi nano sắt điện. Cụ thể, mức độ biến thiên của thành phần vật liệu càng lớn, sự thay đổi đoạn nhiệt (hoặc hiệu ứng electrocaloric) càng mạnh. Thêm vào đó, hiệu ứng electrocaloric trong sợi nano sắt điện có thành phần biến thiên được chỉ ra là mạnh hơn so với sợi nano sắt điện đồng nhất có cùng kích thước và tỷ lệ mol trung bình của các thành phần. Do đó, nghiên cứu này đã đề xuất được một giải pháp mới nhằm tăng cường hiệu ứng electrocaloric thông qua việc điều khiển mức độ biến thiên thành phần vật liệu trong sợi nano sắt điện.

Từ khóa: Hiệu ứng electrocaloric, vật liệu sắt điện, nano-sợi, phương pháp pha-trường.

GIỚI THIỆU

Hiệu ứng electrocaloric được đặc trưng bởi sự thay đổi đoạn nhiệt của vật liệu dưới tác dụng của điện trường ngoài [1-3]. Do phân cực điện tự phát của vật liệu sắt điện phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, nên vật liệu sắt điện thể hiện hiệu ứng electrocaloric và được coi là vật liệu tiềm năng cho các thiết bị làm mát ở thể rắn [4-6]. Hiệu ứng electrocaloric của vật liệu sắt điện phụ thuộc vào mức độ thay đổi của phân cực điện theo nhiệt độ. Hiệu ứng electrocaloric thường xảy ra gần nhiệt độ chuyển pha của vật liệu (nhiệt độ Curie) [7,8]. Gần đây, sau khi hiệu ứng electrocaloric mạnh được phát hiện đối với màng mỏng sắt điện $Pb(Zr,Ti)O_3$ và P(VDF-TrFE) [7,9], nhiều nghiên cứu được tiến hành đối với hiệu ứng electrocaloric trong các loại vật liệu sắt điện và phản sắt điện ở các cấp độ kích thước khác nhau.

Do nhiệt độ Curie của vật liệu sắt điện phụ thuộc vào kích thước của vật liệu ở kích cỡ nano-mét, hiệu ứng electrocaloric cũng phụ thuộc vào kích thước của vật liệu. Dựa trên lý thuyết nhiệt động học, ảnh hưởng của kích thước vật liệu tới tính chất electrocaloric của vật liệu $BaTiO_3$ đã được nghiên cứu và làm sáng tỏ [10]. Ngoài ra, độ lớn và cấu trúc đô-men của phân cực điện cũng đóng vai trò quan trọng tới việc điều khiểu hiệu ứng electrocaloric. Bằng phương pháp mô phỏng số pha-trường, hiệu ứng eletrocaloric mạnh gây ra bởi cấu trúc đô-men dạng xoáy trong vật liệu nano sắt điện $PbTiO_3$ đã được dự báo [11]. Kết quả của nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng, cả hiệu ứng electrocaloric âm và dương đều có thể thu được trong hạt nano sắt điện.

Để thu được hiệu ứng eletrocaloric mạnh trong vật liệu sắt điện, nhiều phương pháp khác nhau được đề xuất nhằm điều khiển sự biến thiên của phân cực điện theo nhiệt độ, ví dụ như dùng biến dạng [12], pha thêm đất hiếm [13], điều khiển điện trường [14], hướng tinh thể [15], và khuyết tật [16]. Độ lớn và cấu trúc đô-men của phân cực điện trong vật liệu sắt điện phụ thuộc vào biến dạng hoặc ứng suất tác dụng do tính chất áp điện đặc trưng của vật liệu sắt điện. Dựa trên lý thuyết Landau-Devonshire, ảnh hưởng của biến dạng tới tính chất electrocaloric của màng mỏng sắt điện $BaTiO_3$ được nghiên cứu [17]. Kết quả chỉ ra rằng biến dạng kéo có thể dịch chuyển hiệu ứng electrocaloric cực đại xuống nhiệt độ thấp hơn so với trạng thái không tải, đồng thời độ lớn của hiệu ứng electrocaloric cũng được tăng cường. Gần đây, nghiên cứu dùng mô phỏng số pha-trường đã chứng minh rằng biến dạng cũng gây ra sự thay đổi đoạn nhiệt lớn gần nhiệt độ phòng trong ống nano sắt điện, do đó, tăng

cường hiệu ứng electrocaloric.

Ngoài biến dạng cơ học, sự phân bố thành phần vật liệu cũng đóng vai trò quan trọng trong việc điều khiển độ lớn và cấu trúc đô-men của phân cực điện trong vật liệu sắt điện. Đặc biệt, một nghiên cứu thực nghiệm gần đây đã công bố việc chế tạo thành công một lớp màng mỏng sắt điện có chiều dày khoảng 100 nm, trong đó, các nguyên tử của chất pha tạp Sr dần dần thay thế các nguyên tử Ba trong cấu trúc mạng tinh thể của vật liệu sắt điện $BaTiO_3$ theo chiều dày của lớp màng mỏng để tạo ra vật liệu $Ba_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ [18]. Điểm đặc biệt của loại màng mỏng sắt điện này là sự biến thiên liên tục của thành phần các nguyên tố, và do đó, độ lớn của phân cực điện và cơ-lý tính của vật liệu cũng biến thiên liên tục theo chiều dày của màng mỏng. Vì vậy, có thể dự báo rằng hiệu ứng electrocaloric trong vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên có thể khác so với vật liệu sắt điện đồng nhất. Tuy nhiên, chưa có nghiên cứu nào được tiến hành để làm sáng tỏ vấn đề này.

Trong nghiên cứu này, hiệu ứng electrocaloric trong sợi nano sắt điện có thành phần biến thiên được nghiên cứu sử dụng phương pháp mô phỏng số pha-trường. Sợi nano sắt điện được chế tạo từ vật liệu $Pb_{(1-x)}Sr_xTiO_3$, trong đó, tỷ lệ mol x của thành phần $SrTiO_3$ biến thiên theo chiều dài của sợi. Trọng tâm của nghiên cứu được tập trung vào ảnh hưởng của mức độ biến thiên các thành phần vật liệu trong sợi nano sắt điện tới hiệu ứng electrocaloric.

PHƯƠNG PHÁP MÔ PHỎNG SỐ PHA-TRƯỜNG

Để nghiên cứu cấu trúc đô-men phân cực điện và hiệu ứng electrocaloric của vật liệu sắt điện, phương pháp mô phỏng số pha-trường được xây dựng dựa trên lý thuyết của Ginzburg-Landau. Trong nghiên cứu này, vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên có công thức hóa học $Pb_{(1-x)}Sr_xTiO_3$ được nghiên cứu. Các thành phần của vật liệu được giả thiết thay đổi dần dần dọc theo chiều dài của sợi nano sắt điện. Do đó, các tham số của vật liệu cgFE được tính toán bằng trung bình cộng của các tham số của vật liệu thành phần $PbTiO_3$ (PT) và $SrTiO_3$ (ST) theo công thức dưới đây [19]:

$$a^{(x)} = (1 - x) \cdot a^{PT} + x \cdot a^{ST}, \quad (1)$$

trong đó, $a^{(x)}$ là tham số vật liệu bất kỳ; chỉ số (x) chỉ ra rằng hệ số vật liệu phụ thuộc vào tỷ lệ số mol của các thành phần vật liệu; a^{PT} và a^{ST} tương ứng là tham số của vật liệu đồng nhất PT và ST.

Trong phương pháp Pha-Trường, véc-tơ phân cực điện P=(p_1, p_2, p_3) được sử dụng là tham số chính để mô tả năng lượng tự do của hệ. Mật độ năng lượng tổng f của vật liệu sắt điện được xác định như sau [20-23]:

$$f = f_{Landau} + f_{Elastic} + f_{Coup} + f_{Gradient} + f_{Electric} \quad (2)$$

trong đó, f_{Landau}, $f_{Elastic}$, f_{Coup}, $f_{Gradient}$, và $f_{Electric}$ tương ứng là mật độ năng lượng tự do Landau gây ra bởi phân cực điện tự phát, mật độ năng lượng đàn hồi, mật độ năng lượng tương tác cơ-điện, mật độ năng lượng vách đô-men và mật độ năng lượng tĩnh điện.

Sự tiến hóa của phân cực điện đến trạng thái ổn định, tại đó cấu trúc đô-men phân cực điện được xác lập, được xác định thông qua phương trình phụ thuộc thời gian Ginzburg-Landau:

$$\frac{\partial p_i(r,t)}{\partial t} = -L\frac{\delta F_{FE}}{\delta p_i(r,t)} \quad (3)$$

trong đó, t là thời gian, L là hằng số động lực học liên quan đến tốc độ dịch chuyển của các vách đô-men, $\delta F/(\delta P_i(r,t)$ là lực phát động cho sự tiến hóa của phân cực điện, và r là tọa độ không gian. Cùng với phương trình Ginzburg-Landau, phương trình cân bằng cơ học:

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon_{ij}}\right) = 0 \quad (4)$$

và phương trình Maxwell (hoặc Gauss)

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{-\partial f}{\partial E_i}\right) = 0 \quad (5)$$

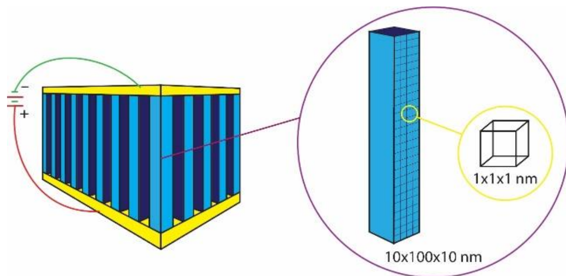
phải được thỏa mãn đồng thời.

Phương pháp pha-trường được xây dựng dựa trên giải thuật phần tử hữu hạn để giải các phương trình đặc trưng (2-4), và có thể mô phỏng vật liệu sắt điện có hình dạng và điều kiện bất kỳ. Mô hình phần tử hữu hạn sử dụng thống nhất phần tử 3D bao gồm 8 nút. Tại mỗi nút lưới phần tử hữu hạn có bảy bậc tự do, bao gồm của ba thành phần chuyển vị, một bậc tự do điện trường và ba thành phần phân cực.

MÔ HÌNH VÀ THỦ TỤC MÔ PHỎNG

Hình 1 minh họa cấu trúc sợi nano sắt điện có kích thước 10×10×100 nm lần lượt tương ứng theo chiều x, y, và z. Mô hình phần tử hữu hạn

của sợi nano sắt điện được chia lưới với các phần tử dạng hình lập phương có kích thước 1×1×1 nm. Mặt trên và mặt dưới của sợi nano sắt điện được giả thiết gắn với hai bản cực. Do đó, liên kết ngàm được áp dụng tại mặt trên và mặt dưới của sợi, các mặt xung quanh của sợi được giả thiết là tự do. Khi chưa có điện trường ngoài tác dụng, độ lớn của điện thế tại vị trí hai bản cực được đặt bằng không. Sợi nano sắt điện được chế tạo từ vật liệu $Pb_{(1-x)}Sr_xTiO_3$, trong đó, phần trăm số mol của thành phần $SrTiO_3$ được giả thiết biến thiên theo chiều dài của sợi. Trong nghiên cứu này, trọng tâm được nhấn vào ảnh hưởng của sự biến thiên vật liệu tới hiệu ứng electrocaloric trong vật liệu nano sắt điện. Ngoài ra, để có cái nhìn tổng quát, hiệu ứng electrocaloric trong sợi sắt điện đồng nhất cũng được nghiên cứu để đối sánh. Ba mô hình điển hình được khảo sát trong nghiên cứu này, bao gồm sợi nano sắt điện đồng nhất $Pb_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, và sợi nano sắt điện có thành phần biến thiên được chế tạo từ $Pb_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3$(mặt trên) ↔ $Pb_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$(mặt dưới) và $Pb_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$(mặt trên) ↔ $Pb_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$(mặt dưới).



Hình 1: Mô hình mô phỏng sợi nano sắt điện.

Tiến trình mô phỏng được bắt đầu bằng việc xác định cấu trúc đô-men và sự phân bố độ lớn phân cực điện ở trạng thái cân bằng nhiệt động học tại nhiệt độ T = 273 K khi không có tác động của điện trường ngoài (E = 0 kV/cm). Để xác định được cấu trúc đô-men, phân cực điện ban đầu được giả thiết có độ lớn vô cùng nhỏ và có phân bố ngẫu nhiên. Sau đó, sự biến thiên theo thời gian của trường phân cực điện được mô phỏng bằng cách giải phương trình TDGL. Trường phân cực đạt trạng thái ổn định, tại đó cấu trúc đô-men được xác lập, khi sự biến thiên theo thời gian của trường phân cực điện là vô cùng nhỏ. Tiếp theo, nhiệt độ được tăng dần từ 273 K tới 900 K với bước tăng nhiệt độ là 10 K. Tại mỗi bước tăng nhiệt độ, cấu trúc đô-men và độ lớn của các phân cực điện được mô phỏng tính toán giống như với trường hợp tại T = 273 K.

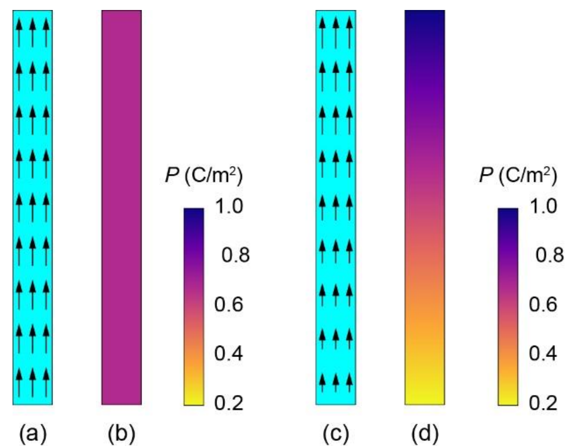
Để tính toán được hệ số electrocaloric, mô phỏng số với các độ lớn khác nhau của điện trường được thực hiện. Lưu ý, trình tự mô phỏng khi có điện trường tác dụng được tiến hành theo các bước giống như đối với trường hợp không có điện trường tác dụng. Hệ số electrocaloric, ΔT_{EC}, được tính toán theo công thức [1]:

$$\Delta T_{EC} = -T\int_{E_1}^{E_2} \frac{T(E)}{C_E(T,E)}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE \qquad (6)$$

trong đó, $C_E(T,E) = C_p = 3.05 \times 10^6$ J/m^{3}K [12].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

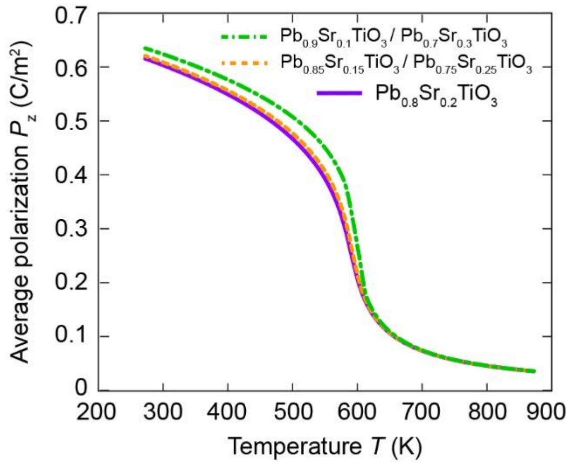
Hình 2 minh họa cấu trúc đô-men phân cực điện và sự phân bố độ lớn phân cực điện trong sợi nano sắt điện có thành phần vật liệu đồng nhất và biến thiên. Ở các sợi nano sắt điện, cấu trúc đô-men phân cực tại trạng thái ổn định nhiệt động học là cấu trúc đơn đô-men, trong đó, tất cả các phân cực điện có chiều dọc theo chiều dài của sợi. Trong sợi nano sắt điện đồng nhất, độ lớn của phân cực điện phân bố đồng đều trên sợi. Tuy nhiên, trong sợi nano sắt điện có thành phần biến thiên, độ lớn của phân cực điện phân bố không đồng đều. Cụ thể, gần mặt trên của sợi, phân cực điện đạt độ lớn cực đại, và giảm dần xuống mặt dưới của sợi. Sự biến thiên về độ lớn của phân cực điện là do sự biến thiên thành phần vật liệu theo chiều dài sợi. Kết quả này cũng thống nhất so với những quan sát thu được từ thực nghiệm [18].



Hình 2: Cấu trúc đô-men và phân bố độ lớn phân cực điện trong sợi nano sắt điện có thành phần đồng nhất $Pb_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (a, b) và thành phần biến thiên $Pb_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$↔ $Pb_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ (c, d).

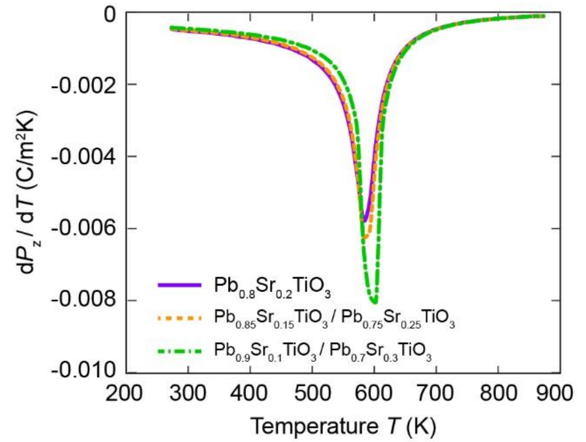
Hình 3 biểu diễn sự biến thiên của độ lớn phân cực điện trung bình P_z và nhiệt độ ở các sợi nano sắt điện có thành phần đồng nhất và thành phần biến thiên với các mức độ biến thiên khác nhau. Đối với cả 3 mô hình được khảo sát, độ lớn của

phân cực điện P_z giảm dần khi nhiệt độ tăng lên và đạt giá trị gần bằng không khi T > 650 K. Hình 3 chỉ cho thấy nhiệt độ chuyển pha, tại đó độ lớn của phân cực điện giảm mạnh, gần như là giống nhau đối với các sợi nano sắt điện có mức độ biến thiên vật liệu khác nhau. Nhiệt độ chuyển pha này cũng bằng với nhiệt độ chuyển pha trong sợi nano sắt điện đồng nhất $Pb_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$. Tuy nhiên, độ lớn của phân cực điện tại một nhiệt độ xác định có xu hướng tăng dần khi mức độ biến thiên vật liệu tăng lên. Điều này chỉ ra ảnh hưởng của sự biến thiên thành phần vật liệu trong sợi nano sắt điện tới độ lớn của phân cực điện. Lưu ý, cấu trúc đơn đô-men này không thay đổi khi nhiệt độ tăng lên, tuy nhiên, độ lớn của các véc-tơ phân cực thay đổi theo nhiệt độ.

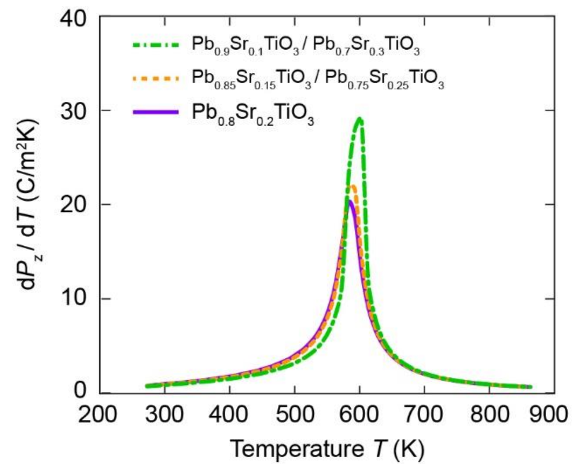


Hình 3: Mối quan hệ giữa phân cực trung bình P_z và nhiệt độ của các sợi nano sắt điện $Pb_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, $Pb_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$, và $Pb_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$.

Để tính toán được giá trị của hiệu ứng electrocalotic, các tính toán cho vi phân của phân cực điện dP_z/dT theo nhiệt độ cần được thực hiện trước. Để thu được đường quan hệ dP_z/dT-T, phương pháp nội suy được áp dụng để xác định độ dốc tại mỗi điểm trên đường cong P_z-T, và kết quả được biểu diễn trên hình 4. Giá trị tuyệt đối của dP_z/dT tăng theo nhiệt độ, sau đó giảm dần. Hình 4 chỉ cho thấy, độ lớn cực đại của dP_z/dT đạt được ở sợi nano sắt điện có mức độ biến thiên lớn nhất ($Pb_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$). Giá trị cực đại của dP_z/dT giảm dần khi mức độ biến thiên vật liệu giảm, và đạt giá trị nhỏ nhất trong sợi nano sắt điện đồng nhất. Vì vậy, sự thay đổi của độ lớn phân cực điện theo nhiệt độ phụ thuộc nhiều vào mức độ biến thiên thành phần vật liệu.



Hình 4: Vi phân phân cực điện dP_z / dT theo nhiệt độ của các sợi nano sắt điện có mức độ biến thiên thành phần hóa học khác nhau.



Hình 5: Mối quan hệ giữa nhiệt độ thay đổi do hiệu ứng electrocaloric (ΔT_{EC}) và nhiệt độ của các sợi nano sắt điện có sự biến thiên các thành phần hóa học khác nhau: $Pb_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (đồng nhất), $Pb_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$, $Pb_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ dưới tác dụng của điện trường có độ lớn E = 100 kV/cm.

Kết quả tính toán hiệu ứng electrocaloric cho các sợi nano sắt điện có mức độ biến thiên thành phần vật liệu khác được minh họa trên hình 5. Kết quả cho thấy độ lớn cực đại của ΔT_{EC} tăng lên khi mức độ biến thiên vật liệu tăng. Cụ thể, đối với sợi nano sắt điện đồng nhất $Pb_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$, ΔT_{EC} đạt giá trị cực đại bằng 20 K. Tương tự, ΔT_{EC} đạt giá trị cực đại là 22 K và 29 K tương ứng đối với sợi nano sắt điện $Pb_{0.85}Sr_{0.15}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$ và $Pb_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3 \leftrightarrow Pb_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$. Lưu ý, giá trị cực đại của ΔT_{EC} đều xảy ra ở nhiệt độ khoảng 600 K

đối với tất cả các sợi nano sắt điện được khảo sát. Do đó, hiệu ứng electrocaloric được tăng cường khi mức độ biến thiên thành phần các chất trong sợi nano sắt điện tăng lên. Sự phụ thuộc của hiệu ứng electrocaloric vào mức độ biến thiên thành phần các chất là đặc trưng khác biệt của sợi nano sắt điện có thành phần biến thiên. Kết quả này có ý nghĩa quan trọng trong việc đưa ra một giải pháp mới nhằm cải thiện hiệu ứng electrocaloric trong vật liệu sắt điện bằng cách điều khiển sự biến thiên của thành phần vật liệu.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, phương pháp mô phỏng số pha-trường được phát triển cho vật liệu sắt điện có thành phần biến thiên. Phương pháp này được áp dụng để nghiên cứu ảnh hưởng của sự biến thiên thành phần vật liệu tới hiệu ứng electrocaloric của sợi nano sắt điện. Kết quả chỉ ra rằng, sự biến thiên thành phần vật liệu gây ra sự phân bố không đồng nhất về độ lớn của phân cực điện tự phát trong sợi nano sắt điện. Hơn nữa, sự biến thiên của thành phần vật liệu đã tạo điều kiện thuận lợi để tăng cường hiệu ứng electrocaloric so với sợi nano sắt điện đồng nhất. Nghiên cứu này chỉ ra rằng mức độ biến thiên vật liệu càng tăng, hiệu ứng electrocaloric trong sợi nano sắt điện càng được tăng cường. Vì vậy, nghiên cứu này có ý nghĩa quan trọng trong việc đưa ra một giải pháp mới nhằm cải thiện hiệu ứng electrocaloric trong vật liệu sắt điện bằng cách điều khiển sự biến thiên của thành phần vật liệu.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2018.06.

Tài liệu tham khảo

1. M. E. Lines, A. M. Glass, and G. Burns, Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials (Clarendon Press, 2001).

2. M. Valant, Prog. Mater. Sci. 57(6), 980–1009 (2012).

3. M. Ozbolt, A. Kitanovski, J. Tusek, and A. Poredos, Int. J. Refrig. 40, 174–188 (2014).

4. X. Moya, S. Kar Narayan, and N. D. Mathur, Nat. Mater. 13(5), 439–450 (2014).

5. J. F. Scott, Annu. Rev. Mater. Res. 41(1), 229–240 (2011).

6. Y. S. Ju, J. Electron. Packag. 132(4), 041004–041006 (2010).

7. A. S. Mischenko, Q. Zhang, J. F. Scott, R. W. Whatmore, and N. D. Mathur, Science 311(5765), 1270–1271 (2006).

8. X. Moya, E. S. Taulats, S. Crossley, D. Gonzalez Alonso, S. Kar Narayan, A. Planes, L. Manosa, and N. D. Mathur, Adv. Mater. 25(9), 1360–1365 (2013).

9. B. Neese, B. Chu, S.-G. Lu, Y. Wang, E. Furman, and Q. M. Zhang, Science 321(5890), 821–823 (2008).

10. J. H. Qiu and Q. Jiang, J. Appl. Phys. 105(3), 034110 (2009).

11. H. H. Wu, J. Zhu, and T. Y. Zhang, Nano Energy 16, 419–427 (2015).

12. J. Wang, M. Liu, Y. Zhang, T. Shimada, S. Q. Shi, and T. Kitamura, J. Appl. Phys. 115(16), 164102 (2014).

13. W. Geng, Y. Liu, X. Meng, L. Bellaiche, J. F. Scott, B. Dkhil, and A. Jiang, Adv. Mater. 27(20), 3165–3169 (2015).

14. R. Pirc, Z. Kutnjak, R. Blinc, and Q. M. Zhang, J. Appl. Phys. 110(7), 074113 (2011).

15. Y. Bai, D. Wei, and L. J. Qiao, Appl. Phys. Lett. 107(19), 192904 (2015).

16. A. Grunebohm and T. Nishimatsu, Phys. Rev. B 93(13), 134101 (2016).

17. G. Akcay, S. P. Alpay, G. A. Rossetti, Jr., and J. F. Scott, J. Appl. Phys. 103(2), 024104 (2008).

18. A.R. Damodaran, S. Pandya, Y. Qi, S.-L. Hsu, S. Liu, C. Nelson, A. Dasgupta, P. Ercius, C. Ophus, L.R. Dedon, J.C. Agar, H. Lu, J. Zhang, A.M. Minor, A.M. Rappe, L.W. Martin, Nat. Commun. 8 (2017) 14961.

19. I.B. Misirlioglu, S.P. Alpay, Acta Mater. 122 (2017) 266-276.

20. J. Wang, S.-Q. Shi, L.-Q. Chen, Y. Li, T.-Y. Zhang, Acta Mater. 52 (2004) 749-764.

21. L. V. Lich, T. Shimada, J. Wang, T. Kitamura, Acta Mater. 112 (2016) 1-10.

22. L.-Q. Chen, Annu. Rev. Mater. Res. 32 (2002) 113–140.

23. L. V. Lich, V.-H. Dinh, RSC Adv. 9 (2019) 7575–75

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CHẤM LƯỢNG TỬ BÁN DẪN PHÁT QUANG ZnSe ĐỊNH HƯỚNG ỨNG DỤNG TRONG LED TỬ NGOẠI

Bùi Thị Thu Hiền[1,2], Mẫn Hoài Nam[1], Trần Thị Kim Chi[1,2*]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội.

*Email: chittk@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo chấm lượng tử bán dẫn (QDs) ZnSe bằng phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt lên cấu trúc và tính chất của QDs ZnSe được nghiên cứu bằng các phép phân tích: giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ tán xạ Raman, phổ hấp thụ UV-VIS và phổ huỳnh quang. Kết quả nghiên cứu cho thấy các chấm lượng tử chế tạo được có cấu trúc lập phương, kích thước khoảng 4 nm, phát quang tốt trong vùng phổ từ 376-414 nm. Bước sóng phát quang điều khiển được bằng sự thay đổi kích thước của các chấm lượng tử, thể hiện rõ hiệu ứng giam giữ lượng tử; là một ứng cử viên tiềm năng trong chế tạo các LED tử ngoại.

Từ khóa: Chấm lượng tử ZnSe, thủy nhiệt, huỳnh quang.

GIỚI THIỆU

Các chấm lượng tử bán dẫn (QDs) đã và đang thu hút sự quan tâm nghiên cứu mạnh mẽ của các nhà khoa học bởi các tính chất quang độc đáo: bước sóng phát quang điều khiển được (thông qua sự thay đổi kích thước chấm lượng tử), hiệu suất phát quang cao, phổ phát xạ hẹp. Vì vậy, QDs là ứng cử viên tiềm năng trong nhiều lĩnh vực như chế tạo điốt phát quang (LED), laser điốt, màn hình huỳnh quang, pin mặt trời, đánh dấu huỳnh quang y sinh... [1-10]. Cho đến nay, việc chế tạo QDs như CdSe, CdTe và CdS,… đã được công bố rất nhiều [11-16], các QDs này huỳnh quang tốt, hiệu suất phát quang cao trong vùng khả kiến, trải dài từ vùng phổ màu xanh lá đến vùng hồng ngoại gần, tuy nhiên phát quang trong vùng cực tím và xanh da trời có hiệu suất phát quang chưa cao. Việc điều khiển kích thước để các QDs này để có thể phát quang được trong vùng cực tím và xanh da trời vẫn đang được nghiên cứu, làm giới hạn ứng dụng của nhóm vật liệu này trong một số lĩnh vực: chế tạo các LED tử ngoại, LED xanh da trời, đặc biệt là trong các ứng dụng về y sinh [17-20]. Việc tìm vật liệu mới/thay thế được xem là giải pháp khắc phục khó khăn nêu trên, đồng thời không chứa nguyên tố kim loại nặng Cd đang là vấn đề được quan tâm nghiên cứu. Trong số các vật liệu không chứa nguyên tố Cd, ZnSe là bán dẫn có vùng cấm thẳng (2,67 eV) với năng lượng liên kết exciton lớn (21 meV), có khả năng phát quang mạnh vùng cực tím-xanh da trời, được xem là ứng cử viên để thay thế, có tiềm năng trong các lĩnh vực quang điện tử hay trong các lĩnh vực sinh học, đánh dấu huỳnh quang y sinh . [21-27]. QDs ZnSe đã được nghiên cứu chế tạo bằng một số phương pháp khác nhau như thủy nhiệt, hóa ướt, bay hơi nhiệt, gia nhiệt, micelle đảo,... [7,31,32,33]. Tuy nhiên, các công bố về việc tổng hợp được QDs ZnSe phát quang hiệu suất cao vùng cực tím-xanh da trời, trong môi trường nước chưa nhiều. Do đó, tìm kiếm phương pháp đơn giản, hiệu quả để tổng hợp được QDs ZnSe trong nước với hiệu suất phát quang cao, độ ổn định, độ bán rộng (FWHM) hẹp và kích thước đồng đều vẫn đang là vấn đề được quan tâm [7,34].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu QDs ZnSe trong môi trường nước bằng phương pháp thủy nhiệt, khảo sát ảnh hưởng của thời gian thủy nhiệt tới các tính chất đặc trưng của chấm lượng tử ZnSe chế tạo được, nhằm tạo ra chấm lượng tử ZnSe có chất lượng tinh thể tốt, phát quang hiệu suất cao, kích thước điều khiển được nhằm định hướng ứng dụng trong chế tạo LED tử ngoại.

THỰC NGHIỆM

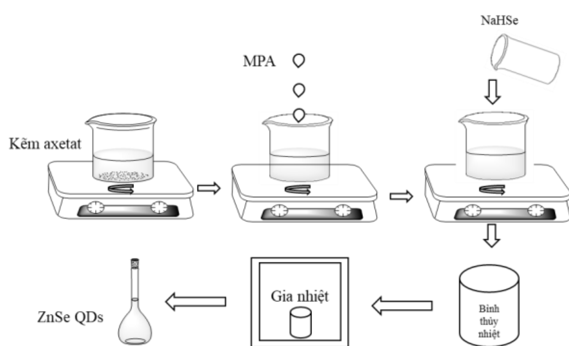
Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng để chế tạo chấm lượng tử ZnSe: Bột Selen (99,99%, Anh),

$NaBH_4$ (98%, Merck), NaOH (99%,Merk), 3-Mercaptopropionic acid (MPA) (≥99%, Sigma Aldrich), Kẽm axetat (99,99%, Merck), Axeton (99%, Merck), Methanol (99%, Merk).

Chế tạo chấm lượng tử bán dẫn ZnSe

Các chấm lượng tử bán dẫn ZnSe được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Quy trình chế tạo được thể hiện trong Hình 1.



Hình 1: Quy trình chế tạo QDs ZnSe.

Bước 1: Tạo phức Zn^{2+}/MPA

Hòa tan 1 mmol muối kẽm axetat trong 50ml H_2O, sau đó bổ sung thêm 1,2 mmol MPA. Độ pH của dung dịch được điều chỉnh bằng cách thêm từ từ dung dịch NaOH 5M.

Bước 2: Điều chế dung dịch NaHSe

Dung dịch NaHSe được điều chế bằng cách hòa tan hoàn toàn 1,5 mmol $NaBH_4$ và 1,5 mmol Se trong 10ml H_2O.

Bước 3: Chế tạo chấm lượng tử ZnSe

Dung dịch NaHSe chuẩn bị ở bước 2 được phun nhanh vào dung dịch chứa Zn^{2+}/MPA. Hỗn hợp sau đó được đưa vào bình Teflon và ủ nhiệt tại 140°C. Sản phẩm thu được là dung dịch có chứa QDs ZnSe.

Các QDs ZnSe được làm sạch bằng cách: thêm methanol hoặc acetone từ từ để kết tủa QDs ZnSe, sau đó quay ly tâm để loại bỏ các sản phẩm không cần thiết, QDs ZnSe được tái phân tán lại trong nước.

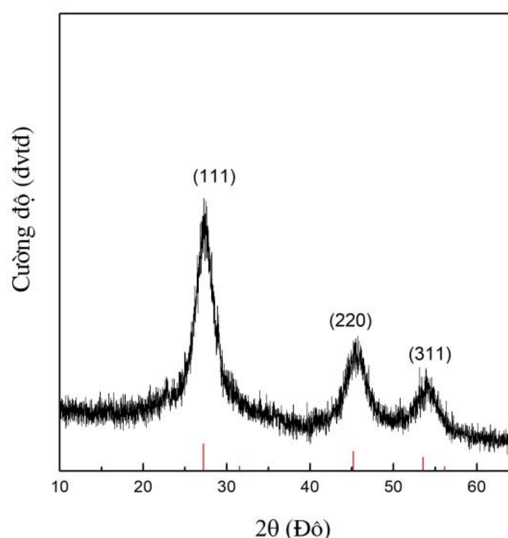
Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

Các chấm lượng tử ZnSe sau khi chế tạo được thực hiện các phép đo đặc trưng. Cấu trúc của QDs ZnSe được kiểm tra bằng phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ tia X (Equinox 5000), phổ tán xạ Raman (Xplora plus). Nghiên cứu huỳnh quang được thực hiện trên hệ đo huỳnh quang phân giải cao iHR550 kích thích bằng lade 266 nm; phổ hấp thụ của ZnSe được đo bằng phổ kế UV 1800 Shimadzu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu cấu trúc

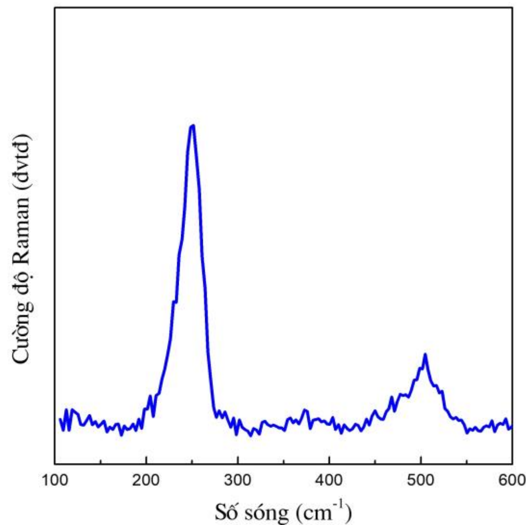
Chấm lượng tử ZnSe được chế tạo dựa trên bài báo [7] với một số thay đổi về các thông số chế tạo. Cấu trúc của QDs ZnSe sau khi chế tạo được nghiên cứu bằng phương pháp ghi giản đồ nhiễu xạ tia X. Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu ZnSe chế tạo tại 140°C trong 3 giờ.



Hình 2: XRD của QDs ZnSe.

Các kết quả từ giản đồ nhiễu xạ tia X cho thấy các chấm lượng tử ZnSe đã được hình thành với cấu trúc lập phương. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các mặt (111), (220), (311) tương ứng với các góc nhiễu xạ 2θ = 27,2; 45,5; 53,8. Vị trí các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với các pha tinh thể hoàn toàn phù hợp với các thông tin trên thẻ chuẩn (98-009-1252) và các công bố khoa học về chúng [35,36,37]. Kích thước của các QDs ZnSe có thể đánh giá thông qua độ rộng vạch phổ nhiễu xạ tia X nhờ áp dụng công thức Scherrer [37]. Kết quả tính toán cho thấy, kích thước trung bình của các tinh thể ZnSe khoảng 4 nm (tính cho góc nhiễu xạ 2θ tại 27,2° ứng với mặt phẳng mạng (111). Ngoài việc xác định cấu trúc bằng XRD, QDs ZnSe còn được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ Raman. Hình 3 là phổ tán xạ Raman của QDs ZnSe. Kết quả thu được vạch Raman đặc trưng của ZnSe tại 250,4 cm^{-1} tương ứng với dao động LO (phonon quang dọc). Bên cạnh đó xuất hiện vạch 500 cm^{-1} tương ứng với dao động 2LO (second-phonon

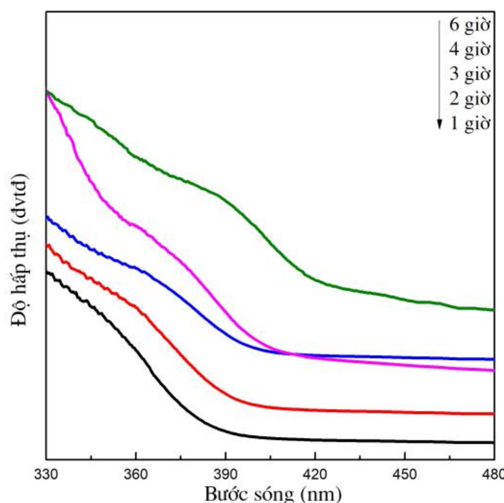
mode). Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với các công bố về Raman của ZnSe [38,39].



Hình 3: Phổ tán xạ Raman của QDs ZnSe.

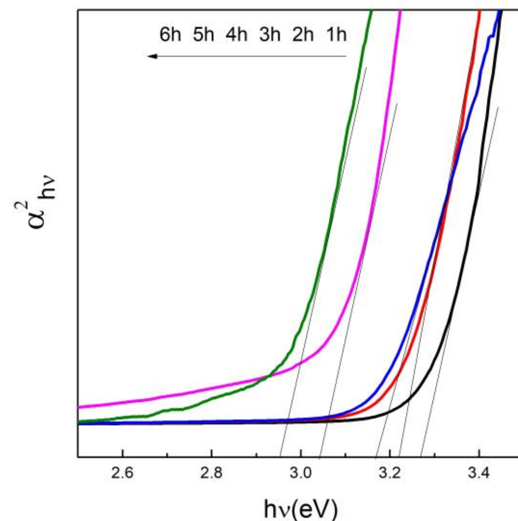
Kết quả nghiên cứu tính chất quang

Phổ hấp thụ của QDs ZnSe chế tạo tại các nhiệt độ khác nhau: 1; 2; 3; 4 và 6 giờ được trình bày trên hình 4. Kết quả cho thấy khi thời gian phản ứng tăng, đỉnh hấp thụ trở nên rộng, bất đối xứng và dịch về phía bước sóng dài. Điều này chứng tỏ rằng kích thước của các chấm lượng tử tăng theo thời gian phản ứng.



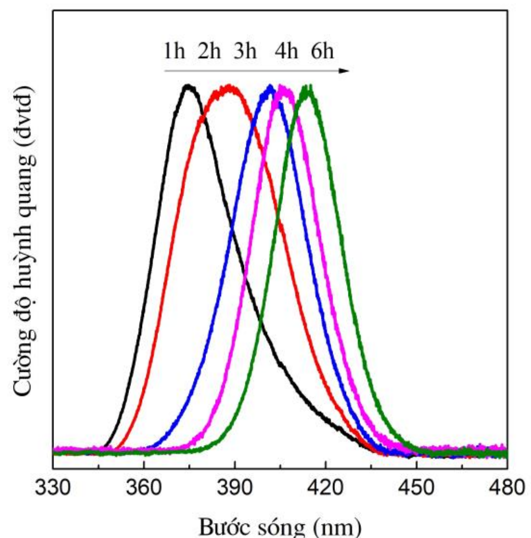
Hình 4: Phổ hấp thụ của QDs ZnSe theo thời gian thủy nhiệt: 1; 2; 3; 4 và 6 giờ.

Từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của α^2 theo hν (Hình 5), có thể tính ra được độ rộng vùng cấm của các mẫu ZnSe chế tạo được (Bảng 1). Độ rộng vùng cấm tăng từ 2.96 ÷3.28 eV khi thời gian phản ứng tăng từ 1÷6 giờ, trong khi đó độ rộng vùng cấm của ZnSe bán dẫn khối là 2,67 eV, cho thấy rõ hiệu ứng giam giữ lượng tử.



Hình 5: Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của α^2 theo hν của các mẫu ZnSe theo thời gian.

Hình 6 là phổ huỳnh quang của các chấm lượng tử ZnSe theo thời gian thủy nhiệt.



Hình 6: Phổ huỳnh quang của ZnSe QDs theo thời gian thủy nhiệt: 1; 2; 3; 4 và 6 giờ.

Kết quả cho thấy QDs ZnSe phát quang trong vùng: 376-414 nm, độ bán rộng hẹp (25-40 nm). Khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 1 giờ đến 6 giờ, có sự dịch đỉnh huỳnh quang về phía sóng dài, cho thấy rõ hiệu ứng giam giữ lượng tử.

Có thể thấy rằng, khi thời gian thủy nhiệt tăng, kích thước của các chấm lượng tử tăng, hiệu ứng giam giữ lượng tử thể hiện rõ ràng thông qua phổ hấp thụ và huỳnh quang.

Bảng 1 là sự phụ thuộc đỉnh hấp thụ, huỳnh quang của QDs ZnSe theo thời gian thủy nhiệt.

Thời gian thủy nhiệt (giờ)	Bờ hấp thụ (nm)	Eg (eV)	Đỉnh huỳnh quang (nm)	Độ bán rộng đỉnh huỳnh quang (nm)
1	352	3.28	376	32
2	361	3.23	388	40
3	368	3.18	402	30
4	374	3.06	406	27
6	392	2.96	414	25

4. KẾT LUẬN

Chấm lượng tử bán dẫn ZnSe đã được chế tạo thành công trong môi trường nước bằng phương pháp thủy nhiệt tại nhiệt độ 140^oC. QDs ZnSe chế tạo được có cấu trúc lập phương, kích thước khoảng 4 nm, phát quang vùng từ tím đến xanh da trời tương ứng 376-414 nm. Kích thước của QDs ZnSe tăng khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 1÷6 giờ, thể hiện rõ hiệu giam giữ lượng tử. Một số thông số công nghệ như nhiệt độ phản ứng, thời gian gian phản ứng, tỉ lệ các tiền chất, độ pH sẽ tiếp tục được nghiên cứu trong thời gian tới.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin cảm ơn Phòng thí nghiệm trọng điểm Vật liệu và Linh kiện điện tử-Viện Khoa học Vật liệu đã hỗ trợ trang thiết bị nghiên cứu, đề tài Nafosted (MS:103.03-2017.363) và đề tài Nghiên cứu KHCN cấp cơ sở (MS: CSL2.01.19) đã tài trợ kinh phí nghiên cứu.

Tài liệu tham khảo

1. Aqiang Wang, Huaibin Shen, Shuaipu Zang, Qingli Lin, Hongzhe Wang, Lei Qian, Jinzhong, Niu and Lin Song Li, Nanoscale 7, 2951-2959, (2015).

2. Young-wook Jun, Ja-Eung Koo and Jinwoo Cheon, Chemical Communications 14, 1243-1244 (2000).

3. Bohua Dong, Lixin Cao, Ge Sua and Wei Liu, Chem. Commun. 46, 7331–7333 (2010).

4. S. Mahajan, Meenu Rani, R. B. Dubey and Jagrati Mahajan, International Journal of Latest Research in Science and Technology 2, 457-459 (2013).

5. W. C. W. Chan and S. Nie, Quantum Dot, Science 281, 2016-2018 (1998).

6. A. P. Alivisatos, Nat. Biotechnol. 22, 47-52 (2004).

7. Fuzhong Gong, Lu Sun, Heng Ruan, and Huamen Cai, Mater. Express. 8, 562-566 (2018).

8. Narayan Pradhan, David M. Battaglia, Yongcheng Liu and Xiaogang Peng, Nano Letters 7, 312-317 (2007).

9. S. M. Emin, N. Sogoshi, S. Nakabayashi, T. Fujihara and C. D. Dushkin, J. Phys. Chem. C. 113, 3998-4007 (2009).

10. L. Yang, J. Zhu and D. Xiao, RSC. Adv. 2, 8179-8188 (2012).

11. Yang J, Zeng J-H, Yu S-H, Yang L, Zhou G-E, Qian Y-T, Chem Mater. 12, 3259–3263 (2000).

12. KaranSurana, Pramod KSingh, Hee-WooRhee, B.Bhattacharya, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20, 4188-4193 (2014).

13. Matthew L. Landry, Thomas E. Morrell, Theodora K. Karagounis, Chih-Hao Hsia, and Chia-Ying Wang, J. Chem. Educ. 91, 274–279 (2014).

14. Ataul AzizIkram, David T.Crouse, Michael M.Crouse, Materials Letters 61, 3666-3668 (2017).

15. Akeel M.Kadim, Journal of Nano Research 50, 48-56 (2017).

16. Hk Jun, Mohamed Abdul Careem, A K Arof, International Journal of Photoenergy, 1-14 (2014).

17. Peng ZA, Peng X., J Am Chem Soc. 123, 1389-1395 (2001).

18. Rogach AL, Franzl T, Klar TA, Feldmann J, Gaponik N, Lesnyak V, Shavel A, Eychmüller A, Rakovich YP, Donegan JF, J Phys Chem C. 111, 14628-14637 (2007).

19. Qian H, Li L, Ren J., Mater Res Bull. 40, 1726-1736 (2005).

20. Jafar Ahamed, K. Ramar and P. Vijaya Kumar, Journal of Nanoscience and Technology 2, 148-150 (2016).

21. Pei Xie, Shaolin Xue, Youya Wang, Zhiyong Gao, Hange Feng, Lingwei Li, Dajun Wu, Lianwei Wang and Paul K. Chu, RSC Adv. 7, 10631-10637 (2017).

22. Soodabe Gharibe, Shahrara Afshar and Leila Vafayi, Chem. Soc. Ethiop. 28, 37-44 (2014).

23. Satyajit Saha, Tapan Kumar Das and Rahul Bhattacharya, International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences 4, 1-8 (2016).

24. Aeshah Salem, Elias Saion, Naif Mohammed Al-Hada, Halimah Mohamed Kamari, Abdul Halim Shaari and Shahidan Bin Radiman, Results in Physics 7, 1175-1180 (2017).

25. Colli A, Hofmann S, Ferrari A, Ducati C, Martelli F, Rubini S, Cabrini S, Franciosi A, Robertson J, Appl Phys Lett. 86, 1531031-1531033 (2005).

26. Haiyan Hao, Xi Yao and Minqiang Wang, Optical Materials 29, 573–577 (2007).

27. Juliana J. Andrade, Aluízio G. Brasil Juniorac, Breno J. A. P. Barbosa, Clayton A. Azevedo Filhoac, Elisa S. Leitead, Patrícia M. A. Fariasae, Adriana Fontesae, Beate S. Santosac, Proc. of SPIE. 7575, 757507-757512 , (2010).

28. Igor M. R. Moura1, Paulo E. Cabral Filho, Maria A. B. L. Seabra, Goreti Pereira, Giovannia A.L. Pereira, Adriana Fontes, Beate S. Santos, Journal of Luminescence 201, 284-289 (2018).

29. K Saikia, P Deb and E Kalita, Phys. Scr. 87, 065802-065808 (2013).

30. K. Senthilkumar, T. Kalaivani, S. Kanagesan, V. Balasubramanian, J Mater Sci: Mater Electron 23, 2048–2052 (2012).

31. Fatemeh Mirnajafizadeh, Deborah Ramsey, Shelli McAlpine, Fan Wang, Peter Reece and John Arron Stride, Materials Science & Engineering C 64, 167-172 (2016).

32. ZhongliLei, XiangyuWei, ShuxianBi, RongjianHe, Materials Letters 62, 3694-3696 (2008).

33. K. Senthilkumar, K. Senthilkumar, K. Senthilkumar, K. Senthilkumar, Journal of Materials Science Materials in Electronics 24, 692-696 (2013).

34. Dan Zhao, Jiao-Tian Li, Fang Gao, Cui-ling Zhang and Zhi-ke He, RSC Adv. 4, 47005 (2014).

35. Mahesh Verma, D. Patidar, K. B. Sharma, and N. S. Saxena, Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics 10, 1–7 (2015).

36. Melissa Cruz-Acuña, Sonia Bailón-Ruiz, Carlos R. Marti-Figueroa, Ricardo Cruz-Acuña and Oscar J. Perales-Pérez, Journal of Nanomaterials 1,1-8 (2015).

37. M. Bedir, M.Oztas, O.F. Bakkaloglu, and R. Ormanci, Eur. Phys. J. B, 45, 465 (2005).

38. Ke Gong, David F. Kelley, and Anne Myers Kelley, J. Phys. Chem. Lett. 8, 626−630 (2017).

39. Ni Liu,a Ling Xu, Hongyu Wang,a Jun Xu, Weining Su, Zhongyuan Ma and Kunji Chena, Luminescence 29, 1095-1101 (2014).

CHẾ TẠO VÀ KHẢO SÁT SỰ HẤP THỤ QUANG CỦA VẬT LIỆU NANO TINH THỂ $Si_{1-X}Ge_X$ PHA TẠP Er^{3+}

Trần Thị Thùy Dương[1], Lê Thành Công[1], Nguyễn Đức Dũng[1], Ngô Ngọc Hà[1,*], Nguyễn Trường Giang[2], Phạm Thành Huy[1,3]

[1)] Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội;
[2)] Trường Đại học Giao thông Vận tải, số 3 Cầu Giấy, Hà Nội;
[3)] Trường Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội;

[*]Email: ha.ngongoc@hust.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x$ (x = 0.0; 0.62; 0.68; 0.74; 0.81) pha tạp Er^{3+} ($Si_{1-x}Ge_x$:Er^{3+}) được chế tạo bằng phương pháp đồng phún xạ catốt nhằm tăng cường khả năng phát quang trong vùng hồng ngoại gần. Bia Si, Ge và SiO_2 tinh khiết loại 5N được sử dụng làm nguồn phún xạ. Các Er^{3+} được đưa vào mẫu trong quá trình phún xạ bằng cách đặt các viên ép thiêu kết xung điện plasma Er_2O_3 trên bề mặt các bia Si và Ge. Đường chuẩn phún xạ của vật liệu cấu thành gồm Si, Ge và SiO_2 theo công suất, thời gian và độ dày màng phún xạ được thiết lập. Hàm lượng Ge, *x*, của vật liệu $Si_{1-x}Ge_x$ pha tạp Er^{3+} được điều khiển theo đường chuẩn phún xạ để đạt được các giá trị mong muốn. Nồng độ ion Er^{3+} thay đổi bằng cách thay đổi số lượng các viên Er_2O_3. Sau khi phún xạ, vật liệu nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x$:Er^{3+} được xử lý nhiệt trong môi trường khí argon ở 600, 700, 800, 900, và 1000 °C. Chiều dày màng phún xạ được xác định thông qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM). Phổ hấp thụ quang học tử ngoại khả kiến (UV – Vis) của vật liệu cũng được khảo sát.

Từ khóa: Nano tinh thể, $Si_{1-x}Ge_x$, Er^{3+}, phún xạ ca-tốt.

GIỚI THIỆU

Nano tinh thể silic – gecmani (SiGe – nc) đang được xem là nhân tố cơ bản để cải thiện một số giới hạn về tính chất quang, điện của loại bán dẫn Si đơn thuần [1]–[3]. Đặc biệt, đây là vật liệu trên cơ sở Si nên có thể tận dụng được một số công nghệ chế tạo vi điện tử tiên tiến. Sự kết hợp giữa Si và Ge tạo nên vật liệu lai hóa có khả năng thay đổi được độ rộng vùng cấm trong khoảng 0.66 eV (Ge) –1.12 eV (Si), đồng thời có độ linh động cao của điện tử nhờ vào độ linh động của các điện tử trong Ge. Các đặc tính này của vật liệu cho phép chế tạo được các linh kiện vi điện tử có tốc độ xử lý tín hiệu nhanh với kích thước nhỏ gọn [4], [5]. Công bố gần đây của Fuji và các công sự [6] cho thấy khi đưa Ge vào trong mạng tinh thể nano Si sẽ gây ra sự thay đổi cấu trúc mạng tinh thể nano và dẫn đến sự gia tăng hiệu quả cường độ phát quang. Tuy nhiên, linh kiện phát quang hiệu suất cao trong vùng hồng ngoại trên cơ sở Si chưa được phổ biến đặc biệt tại bước sóng 1.54 μm.

Trong hệ thống truyền thông tin quang hiện đại, ánh sáng hồng ngoại gần với bước sóng 1.54 μm được sử dụng khá phổ biến. Bước sóng này trùng với cửa sổ quang học thứ ba [7] và chính là vùng phổ ứng với tổn hao quang học thấp nhất trong lĩnh vực truyền dẫn và khuếch đại quang. Khả năng phát xạ ở bước sóng 1.54 μm (tương ứng với chuyển mức từ trạng thái $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) của lớp điện tử *4f* khiến erbium (Er) được sử dụng phổ biến nhất trong lĩnh vực truyền thông quang [8]. Nghiên cứu của Priolo và các cộng sự [9] cho thấy cường độ phát quang của các ion Er^{3+} đã được cải thiện nhờ việc đưa các tinh thể nano Si (Si – nc) vào vật liệu nền SiO_2. Trong hệ vật liệu này, Si – nc giúp tăng cường khả năng hấp thụ các photon ánh sáng sau đó truyền năng lượng để kích thích các ion Er^{3+} lân cận. Chính nhờ quá trình này cường độ phát quang của ion Er^{3+} tại nhiệt độ phòng tăng lên rõ rệt. Sự tăng cường phát quang ở nhiệt độ phòng của Er^{3+} khi đồng thời đưa thêm Ge vào vật liệu nền SiO_2 cũng đã được báo cáo [10]. Sự kết hợp giữa SiGe và Er được mong đợi là cách tiếp cận hiệu quả cho việc phát triển vật liệu mới dựa trên cơ sở vật liệu Si. Hiệu quả của phát xạ huỳnh quang của Er^{3+} tại bước sóng 1.54 μm với các cấu trúc giếng lượng tử hoặc vật liệu khối SiGe được cho là tốt hơn so với Si pha tạp Er^{3+} đơn thuần [11], [12]. Điều này được giải thích là do vật liệu hợp kim SiGe có khả năng điều chỉnh khe năng lượng dựa vào sự thay đổi thành phần Ge và có cấu trúc bề mặt ổn định hơn so với vật liệu Si và Ge đơn lẻ. Khả năng thay đổi khe năng lượng này đem lại tính hiệu quả cho việc

kích thích các ion Er^{3+} thông qua quá trình truyền năng lượng từ các cấu trúc SiGe. Thêm vào đó, cường độ huỳnh quang của các ion Er^{3+} đạt hiệu quả cao hơn ứng với vật liệu bán dẫn nền có kích thước nano [13].

Bài báo này chúng tôi trình bày về quy trình chế tạo vật liệu nano tinh thể SiGe pha tạp Er^{3+} bằng phương pháp đồng phún xạ catốt đồng thời đưa ra một số kết quả khảo sát ban đầu về tính chất quang của vật liệu.

THỰC NGHIỆM

Quá trình thực nghiệm được thực hiện trên hệ máy phún xạ AJA ATC ORION có 4 nguồn phún xạ: 2 nguồn phún xạ một chiều (DC) và 2 nguồn phún xạ xoay chiều (RF). Các bia Si, Ge, SiO_2 có độ tinh khiết 5N và các viên Er_2O_3 được lựa chọn làm vật liệu phún xạ. Do sự khác nhau về độ dẫn điện giữa các bia vật liệu nên chúng tôi sử dụng nguồn phún xạ RF cho bia Si và SiO_2 (với độ dẫn điện kém) và nguồn phún xạ DC cho bia Ge (với độ dẫn điện tốt hơn). Các viên Er_2O_3 được tạo ra trên hệ máy SPS – LABOX; cụ thể: bột Er_2O_3 được đưa vào khuôn ép áp lực cao để tiến hành thiêu kết ở nhiệt độ 1050 ^oC với lực ép 50 MPa và tốc độ nâng nhiệt 50 ^oC/phút, giữ nhiệt trong 5 phút, sau đó để nguội tự nhiên và chia nhỏ thành các viên nhỏ có diện tích 0,5 cm^2.

Quy trình phún xạ được hoạt động trong môi trường khí trơ argon (Ar) ở nhiệt độ phòng. Sau khi gắn bia và đế vào gá thì buồng phún xạ được hút chân không tới khoảng 2 – 3.10^{-6} Torr. Khi đạt môi trường chân không cao, khí Ar được đưa vào buồng và giữ áp suất khí tại 5 mTorr. Trong quá trình phún xạ, gá gắn đế luôn được quay tròn với tốc độ khoảng 7 – 10 vòng/phút để tạo ra màng mỏng có độ dày đồng đều. Khoảng cách từ bia đến đế luôn được đặt cố định 10 cm. Các đế được phún xạ bề mặt bằng nguồn RF có công suất 45W trong 2 phút để đảm bảo độ sạch sau bước xử lý bề mặt trước đó. Độ dày và thành phần của màng nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ phụ thuộc vào công suất và thời gian phún xạ. Để điều khiển được độ dày và thành phần mong muốn của màng vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát tốc độ phún xạ của từng bia SiO_2, Si và Ge trên đế Si ở thời gian, công suất khác nhau. Mẫu sau khi phún xạ được tiến hành chụp ảnh SEM để xác định độ dày màng mỏng. Từ đó đưa ra đường chuẩn phún xạ cho từng bia vật liệu.

Sau đó, quá trình đồng phún xạ vật liệu nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ được tiến hành lắng đọng trên các đế thạch anh trong 2h. Công suất phún xạ của từng bia được điều khiển theo đường chuẩn phún xạ để tạo ra các mẫu có độ dày màng cố định, có tỉ lệ phần trăm giữa SiO_2 và $Si_{1-x}Ge_x$ là 50:50, thành phần của $Si_{1-x}Ge_x$ thay đổi theo giá trị x. Nồng độ tạp Er^{3+} được điều khiển bằng số lượng viên Er_2O_3 đặt vào các bia Si và Ge dựa theo tỉ lệ công suất giữa hai bia. Sau đó các mẫu $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ được xử lý nhiệt trong môi trường khí Ar ở các nhiệt độ 600, 700, 800, 900, và 1000 °C trong thời gian 30 phút để tạo ra các chuyển pha. Tính chất quang của màng được xác định qua phép đo phổ hấp thụ UV – Vis ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Đường chuẩn phún xạ và cấu thành của vật liệu nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$

Dựa vào kết quả khảo sát trước đây của nhóm nghiên cứu [14], chúng tôi thấy rằng tốc độ lắng đọng của vật liệu tỉ lệ với công suất phún xạ. Do đó chúng tôi đã lựa chọn khảo sát ở hai điểm có điều phún xạ khác nhau đối với từng loại bia vật liệu và xác định độ dày màng sau khi phún xạ để có được đường chuẩn phún xạ. Bảng 1 trình bày các thông số phún của từng bia vật liệu. Hình 1 là ảnh SEM chụp độ dày của các mẫu màng mỏng được kí hiệu từ K_1 đến K_6 tương ứng với từng điều kiện.

Bảng 1: Điều kiện khảo sát tốc độ lắng đọng của các bia SiO_2, Ge và Si trên các đế Si

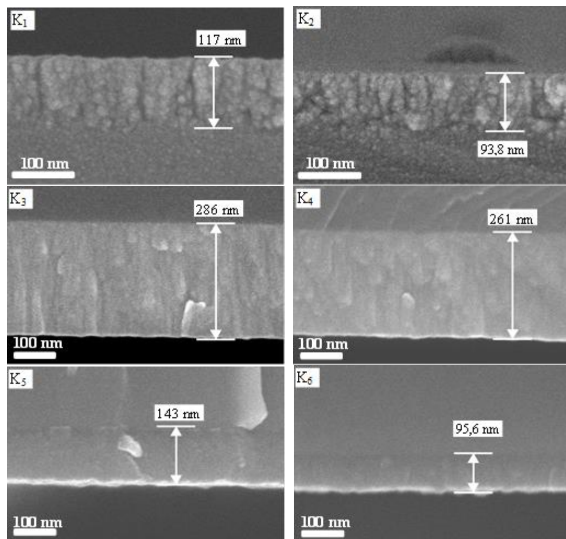
Kí hiệu mẫu		Công suất (W)	Thời gian (phút)
SiO_2	K_1	120	90
	K_2	80	90
Ge	K_3	80	30
	K_4	50	45
Si	K_5	100	60
	K_6	70	60

Từ kết quả độ dày màng mỏng của từng điều kiện, đường chuẩn đường phún xạ của từng vật liệu được thiết lập như hình 2. Bằng cách lựa chọn các công suất phún phù hợp, tương ứng với các thành phần mong muốn khác nhau của từng vật liệu từ đường chuẩn, chúng tôi đã chế tạo nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ có độ dày màng mỏng khoảng 350 – 400 nm. Nồng độ ion Er^{3+} pha tạp được giữ không đổi đối với các mẫu. Với tỉ lệ

tốc độ lắng đọng của bia Si và Ge như trên hình 2 thì số lượng viên Er_2O_3 được đặt trên bề mặt bia Si là 1 viên và Ge là 2 viên để giữ cho nồng độ Er^{3+} không thay đổi. Bảng 2 trình bày thông số chế tạo các mẫu có kí hiệu M1, M2, M3, M4, M5 tương ứng với màng nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ có x = 0; 0.62; 0.68; 0.74; 0.81.

Bảng 2: Thông số chế tạo vật liệu nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ bằng phương pháp phún xạ đồng catốt từ bia SiO_2, Si, Ge và Er_2O_3 trong thời gian 2h trên đế thạch anh (P là công suất phún xạ và d là chiều dày màng phún xạ)

Mẫu $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$	SiO_2		Si		Ge		Tổng độ dày ước tính (nm)
	P (W)	d (nm)	P (W)	d (nm)	P (W)	d (nm)	
M1 (x = 0)	150	202.5	47	134.514	0	0	337.014
M2 (x = 0.62)	150	202.5	28	80.136	9	128.304	410.940
M3 (x = 0.68)	150	202.5	24	68.688	10	142.560	413.748
M4 (x = 0.74)	150	202.5	19	54.378	11	156.816	413.694
M5 (x = 0.81)	150	202.5	14	40.068	12	171.072	413.640



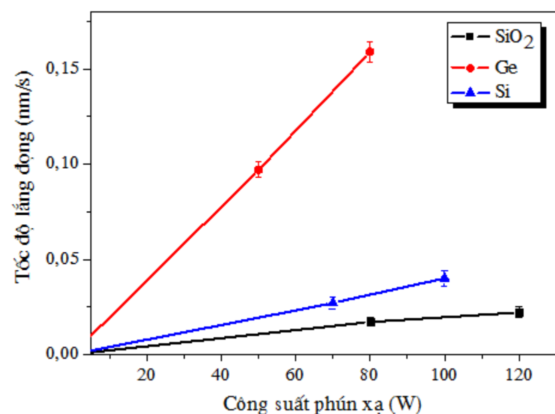
Hình 1: Ảnh SEM độ dày màng mỏng sau khi phún xạ của các mẫu K_1 - K_6.

Khảo sát tính chất quang của vật liệu

Ảnh hưởng của thành phần Ge được xác nhận từ kết quả đo phổ UV – Vis. Hình 3 trình bày phổ hấp thụ khoảng bước sóng từ 195 – 800 nm của vật liệu $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ có thành phần Ge thay đổi được ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Phổ hấp thụ biểu thị mối quan hệ giữa độ hấp thụ hay hệ số hấp thụ ánh sáng của vật liệu với bước sóng ánh sáng chiếu vào vật liệu. Phổ hấp thụ UV – Vis tuân theo định luật Lambert – Beer [15]:

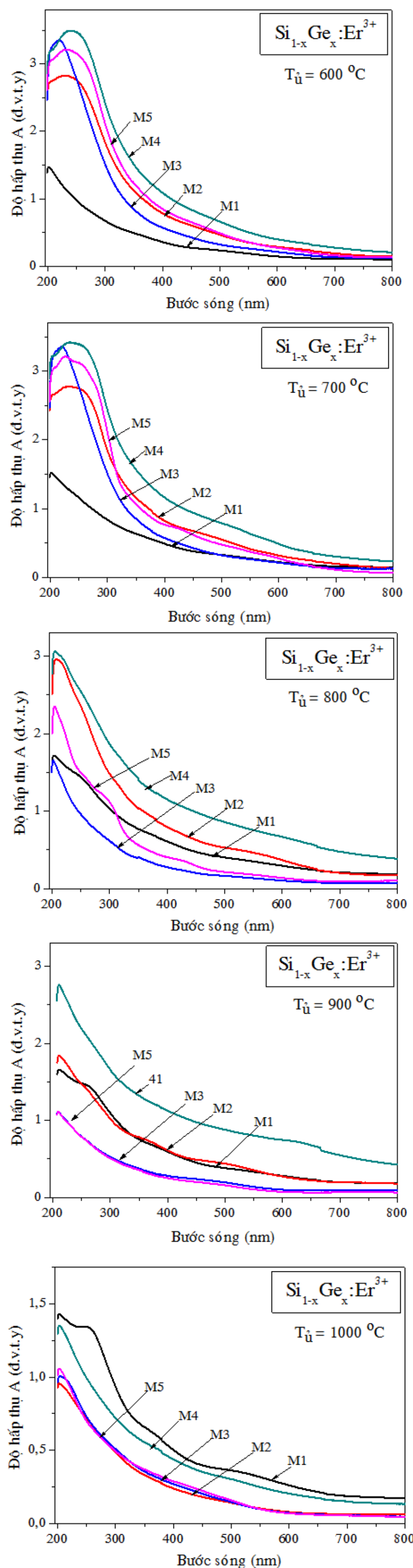
$$A = -\lg T = \lg (I_0/I_t) = \varepsilon bC \text{ với } T = I_t/I_0 ,$$

trong đó: T là độ truyền qua của môi trường, I_0 là cường độ của chùm tia chiếu tới mẫu, I_t là cường độ của chùm tia truyền qua môi trường. Đại lượng $\lg(I_0/I_t)$ gọi là mật độ quang (OD) hay độ hấp thụ (A), ε là hệ số hấp thụ mol có giá trị bằng mật độ quang của dung dịch khi nồng độ chất hấp thụ C bằng một đơn vị và độ dày chất hấp thụ b bằng một đơn vị.



Hình 2: Đường chuẩn phún xạ của các bia SiO_2, Ge, Si.

Kết quả trên hình 3 cho thấy các bờ hấp thụ và sự dịch chuyển của chúng tương đối rõ ràng. Khi thành phần Ge thay đổi, bờ hấp thụ có sự dịch về phía bước sóng dài, trong đó bờ hấp thụ quang của mẫu M4 dịch chuyển mạnh nhất. Sự dịch chuyển vùng hấp thụ quang này cho thấy sự thay đổi độ rộng vùng cấm giữa các mẫu. Ở nhiệt độ ủ 600 ^oC và 700 ^oC, độ hấp thụ là khá cao đối với các mẫu M2 – M5 có chứa Ge và đỉnh phổ rộng hơn so với mẫu M1 không chứa Ge. Độ hấp thụ ở tất cả các nhiệt độ hầu như cao nhất đối với mẫu M4 ($Si_{0.26}Ge_{0.74}:Er^{3+}$).



Hình 3: Phổ hấp thụ UV – Vis của nano tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ theo nhiệt độ ủ.

Ở nhiệt độ 900 °C và 1000 °C, mẫu M3 và M5 có sự chồng chập phổ hấp thụ. Khi nhiệt độ ủ tăng, độ hấp thụ bắt đầu giảm, điều này có thể lý giải do khả năng kết tinh của vật liệu ở các nhiệt độ ủ khác nhau.

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, đường chuẩn phún xạ của các bia vật liệu SiO_2, Ge, Si được thiết lập. Chế tạo thành công vật liệu nao tinh thể $Si_{1-x}Ge_x:Er^{3+}$ với nồng độ ion Er^{3+} không đổi bằng phương pháp đồng phún xạ catốt, độ dày màng phún xạ khoảng 350 – 400 nm. Phổ hấp thụ UV – Vis của vật liệu ở các nhiệt độ ủ khác nhau đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy khi nhiệt độ ủ tăng thì độ hấp thụ giảm và mẫu M4 cho độ hấp thụ cao nhất. Tính chất huỳnh quang của vật liệu tại 1.54 μm liên quan tới chuyển mức năng lượng trong lớp điện tử 4*f* của các ion Er^{3+} và các yếu tố ảnh hưởng đến cường độ huỳnh quang bao gồm nhiệt độ ủ, thành phần *x* của Ge và nồng độ Er^{3+} đang được chúng tôi tiếp tục nghiên cứu.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về tài chính của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.38.

Tài liệu tham khảo

1. M. Amato et al., Chem. Rev., vol. 114, pp. 1371–1412, 2014.

2. D. J. Paul, Semicond. Sci. Technol., vol. 19, no. 10, pp. R75–R108, 2004.

3. I. Berbezier and a. Ronda, Surf. Sci. Rep., vol. 64, no. 2, pp. 47–98, 2009.

4. J. Liu et al., Nat. Photonics, vol. 2, no. 7, pp. 433–437, 2008.

5. P. Q. Zhao, L. Z. Liu, Y. M. Yang, and X. L. Wu, Ann. Phys. (N. Y)., vol. 358, pp. 20–57, 2015.

6. M. Fujii, D. Kovalev, J. Diener, F. Koch, S. Takeoka, and S. Hayashi, J. Appl. Phys., vol. 88, no. 10, pp. 5772–5776, 2000.

7. F. Song, G. Zhang, M. Shang, H. Tan, J. Yang, and F. Meng, Appl. Phys. Lett., vol. 79, no. 12, pp. 1748–1750, 2001.

8. K. Thyagarajan, Erbium-Doped Fiber Amplifiers. 2006.

9. F. Priolo, G. Franzò, F. Iacona, D. Pacifici, and V. Vinciguerra, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., vol. 81, no. 1–3, pp. 9–15, 2001.

10. C. L. Heng, T. G. Finstad, P. Storås, Y. J. Li, A. E. Gunnæs, and O. Nilsen, Appl. Phys. Lett., vol. 85, no. 19, pp. 4475–4477, 2004.

11. M. Q. Huda, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct., vol. 16, no. 6, p. 2928, 2002.

12. K. D. Vernon-Parry, I. D. Hawkins, J. H. Evans-Freeman, P. Dawson, and A. R. Peaker, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., vol. 81, no. 1–3, pp. 164–166, 2001.

13. V. Y. Timoshenko et al., J. Appl. Phys., vol. 96, no. 4, pp. 2254–2260, 2004.

14. N. T. Giang,L. T. Cong, N. D. Dung, T. Van Quang, and N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids, vol. 93, pp. 121–125, 2016.

15. D. F. Swineart, J. Chem. Educ., vol. 39, no. 7, p. 333, 2009.

DESIGN AND SIMULATION OF TWO-DIMENSIONAL MICROSTAGE FOR SCANNING PROBES

Dang Van Hieu[1,2], Le Van Tam[1], Nguyen Quoc Chien, Chu Manh Hoang[1,*]

[1]International Training Institute for Materials Science, Hanoi University of Science and Technology, No. 1, Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam
[2]Department of Electronics and Communications, Thanh Do University, Hanoi, Viet Nam

*Email: hoangcm@itims.edu.vn

Abstract:

In this paper, we present a design and simulation of a two-dimensional microstage for scanning probes. The microstage can operate in two independent directions by electrostatically driven comb actuators. The design of the microstageis carried out by using derived analysis expressions. The operation characteristics are consequentlyanalyzed. The microstagecan be displaced by 15 μm in each direction, at an applied voltage of 100 V. The analyzed results are also verified by finite element method.

Keywords: Electrostatic actuator, microstage, FEM, scanning probe.

INTRODUCTION

With the development of nano science and nano technology, low-cost, high accuracy technologies for fabricating nanostructures are of great interest in recent years. A recently emerging trend is to develop equipments to manufacture nanostructures without the limit of optical diffraction effect. Among them, the scanning probe lithography has been developed to overcome the draw backs of the conventional photolithography technology. Several design, fabrication and application of scanning probe have been reported in literature. The scanning probe consists of a sharp tip integrated on a microstage or microcantilever. These actuators can control precisely the displacement of the tip by different actuation methods. The microstage can operate in two independent directions by electrostatically driven comb actuators. Electrostatic comb-drive actuators, which consist of two interdigitated finger structures with one fixed and the other connected to a compliant suspension, are the most widely used micro actuators in micro-electro-mechanical systems (MEMS) [1-2]. In this paper, we show a design of the microstage. The optimal design and simulation of the device are carried out by using derived analysis expressions. The operation characteristics of the system are consequently analyzed and verified by finite element method.

DESIGN OF MICROSTAGE OPERATING IN TWO INDEPENDENT DIRECTIONS

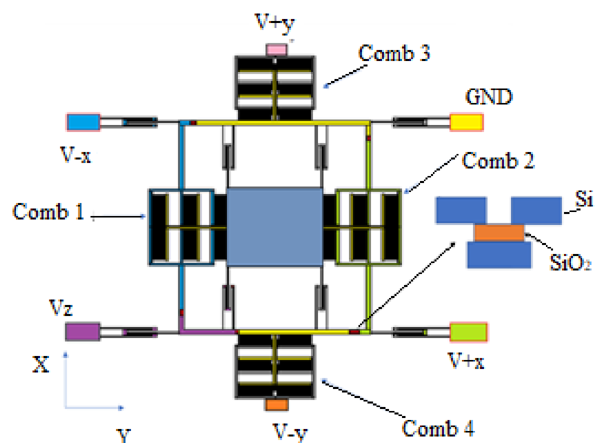


Figure 1: The design of two-dimensional microstage for scanning probes

The concept of the microstageis shown in Fig.1. The microstage consists of a plate carrying a scanning probe or array of scanning probes andfour comb drive actuators for displacing the plate in in-plane, two independent directions, x and y directions. For displacement in the x direction, the plate is suspended by four folded beam springs and it can move along x direction by comb 1 and comb 2. For displacement along the y direction, the system displacing in the x direction are suspended on four folded beam springs and is actuated by comb 3 and comb 4. The folded beam is used because it provides large linear deflection [3-4]. The comb driven devices are separated by insulation bridge, the inset in Fig.1 and parameters of the structure show in table 1.

Table 1: Parameters of the structure

Properties	Width	Length	Height
Plate (μm)	530	590	30
Spring (μm)	5	600	30
Beam frame (μm)	30	1810	30
Comb (μm)	10	100	30
Tip (μm)	14	14	10

To characterize the performance of the microstage, some design requirements are set out as the follows. First, the structure of the micro-stage is suitable for fabrication by MEMS. For integration with controllable electronic circuits, capacitance must be greater than 100 fF. To prevent cross-talk, two adjacent eigen frequencies should meet the condition [5]:

$$\frac{f_{n+1} - f_n}{f_n} > 0.3 \quad (1)$$

Table 2: The properties of air and single crystal silicon.

Properties	Air	Silicon
Density (Kg/m^3)	1.2	2329
Elastic modulus (N/m^2)		170x10^9
Poisson ratio		0.26
Dielectric Constant	1	11.68
Viscous (Ns/m^2)	1.8x10^{-5}	

The applied voltage is small enough to prevent cross talk between scanning probes in the array [5]. The effective area of the structure must be optimized to increase the density of the array. The XY actuator has a movement in a large plane. And the cross-conversation between directions is small to get a high precision position. Finally, the hardness in the z direction of the XY drive is large enough to prevent z shift due to the weight of the micro plate. Furthermore, in order to investigate the microstage, theoretical analysis and numerical method are used and several assumptions for simplifying calculations are given: The microstage is made of single crystal silicon, the characteristics of the mass and hardness are constants which are not dependent on time and frequency. The assumptions of the kinematic theory conform to Bernoulli-Euler beam theory. For calculating the operating characteristics of the micro-stage, the properties of air and single crystal silicon are shown in table 1.

Folded spring structure

The structure of the folded spring is show in Fig.2.

The stiffness of a folded beam in y direction is calculated as [5].

$$K_F^y = \frac{2Ew^3h}{(1+2m^3+n^3)L^3} \quad (2)$$

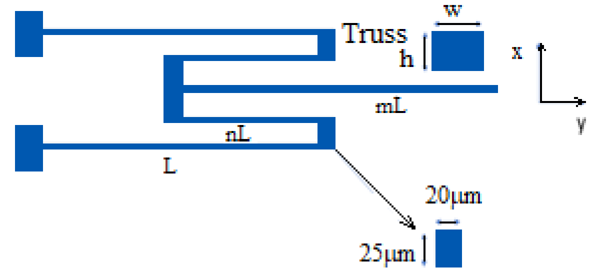


Figure 2: Schematic of a folded beam

The stiffness of a folded beam in z direction is

$$K_F^z = \frac{2Ewh^3}{(1+2m^3+n^3)L^3} \quad (3)$$

The stiffness in x direction is

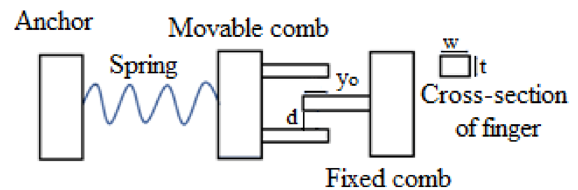
$$K_F^x = \frac{Ewh}{L} \quad (4)$$

The resonant angular frequency of system ω_0 is:

$$\omega_o = \sqrt{\frac{K_{eq}}{m_{eq}}} \quad (5)$$

where, m_{eq} is the mass of the microstage.

Electrostatic force in comb device



Fugure 3: A schematic diagram of lateral comb device

The capacitance of between fingers can be express as [4]:

$$C = \frac{2n\varepsilon_o h(y+y_o)}{d} \quad (6)$$

where, *n* is the number of the fingers, *h* is the thickness of the fingers, y_o is initial overlap between fingers, *y* is the displacement of fingers, and *d* is the gap between two adjacent fingers.

When a voltage *V* is applied on the comb drive, the lateral force between the finger is [4,5]:

$$F_l = \frac{n\varepsilon_o h}{d}V^2 \quad (7)$$

The movable comb is suspended on the spring with stiffness K_y, the displacement of fingers actuated by lateral force F_l is [4].

$$F_l = \frac{2n\varepsilon_o h}{K_y d}V^2 \quad (8)$$

RESULTS AND DISCUSSION

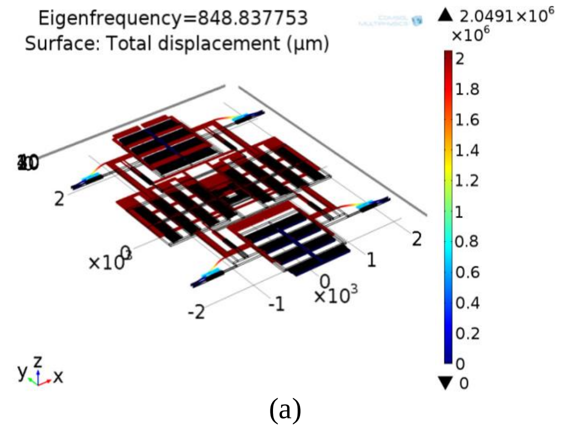
Based on simulation, the natural frequencies and the first three mode shapes of micro-stage are shown in Fig.4 and table 2. The first and second modes are in-plane modes. The thirst mode is out-of-plane mode and the distance two adjacent modes is suitable to design requirement. The frequencies of in-plane modes are not dependent on the thickness h.However, the frequency of out-plane mode is dependent on the ratio of h/w that is shown in Fig.5. The frequency is linearly proportional to the ratio of h/w and to meet the operational requirement, the ratio of h/w must be larger than 6.

Table 2: The natural frequencies of the micro-stage

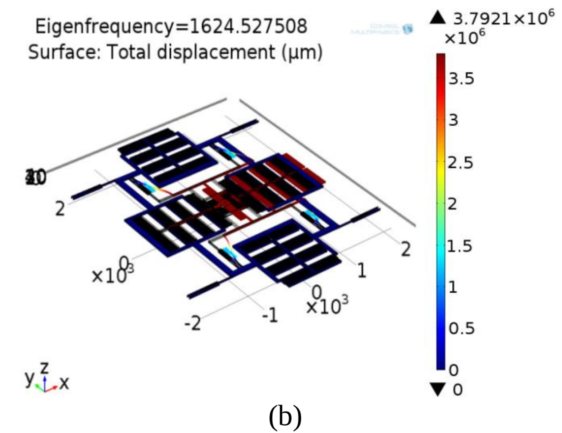
	f_1 (kHz)	f_2 (kHz)	f_3 (kHz)	δ_f (%)
Theoretical analysis	907	1705		88%
FEM	848	1624	2165	91%
Δ (%)	7	5		

From Eq.(8), Fig.6 shows the displacement depends on applied voltage with different gaps between two adjacent fingers. The number of pairs per comb drive is 160. For large gap requires higher applied voltage, it can cause the cross-talk between actuators [5]. With the gap is 2μm, the displacement of about 15μm are obtained at an applied voltage around 70 V

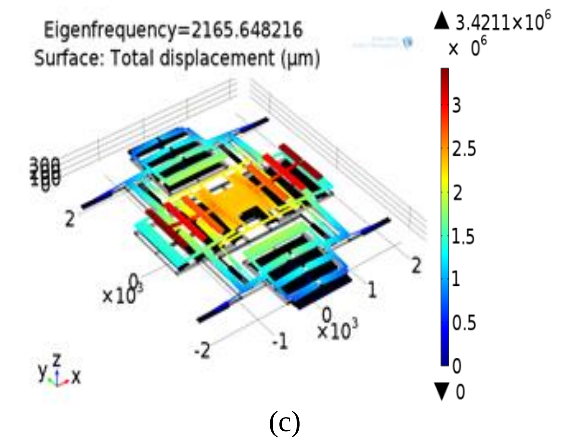
The displacement can be calculated by measuring the capacitance change of the comb drive itself. Figure 7 shows the capacitance change calculated by Eq.(6) is linearly proportional to the displacement.



(a)



(b)



(c)

Figure 4: The first three mode shapes of micro-stage: (a)the first mode; (b) the second mode; (c) the third mode

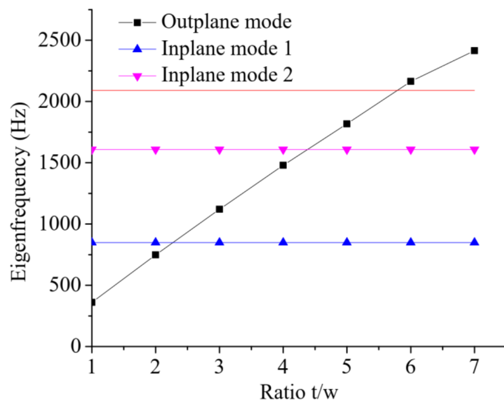


Figure 5: The frequency of out-plane mode versus ratio of h/w

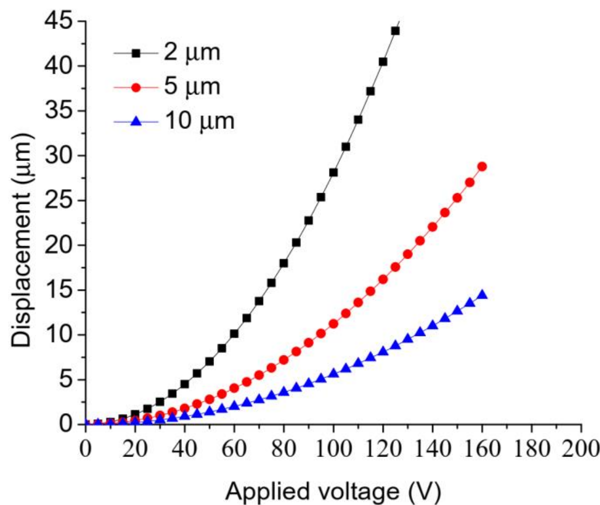


Figure 6: The displacement of comb drive depends on applied voltage for three gap distances between two adjacent fingers, 2 µm, 5 µm and 10 µm.

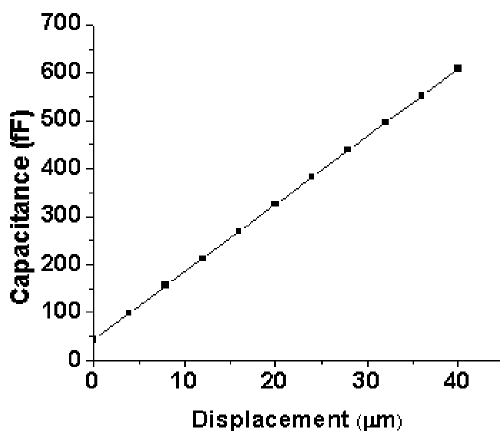


Figure 7: Capacitance change versusthedisplacement of comb drive

CONCLUSION

A microstage is designed based on theoretical and simulation calculations by finite element method. The microstage can operate in two independent directions by electrostatically driven comb actuators. The microstage can be displaced by 15 µm in each direction, at applied voltage of 70 V.

REFERENCES

1. D. S. Ginger at.al, *Angew.Chem. Int. Ed*. 43 (2004) 30-45
2. P. J. Thomas, G. U. Kulkarni and C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem*, 1 4 (2004) 625 – 628
3. M. Bao, 1st ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2005.
4. Rob Legtenberg, A W Groeneveld and M Elwenspoek, J. Micromech. Microeng. 6 (1996) 320–329.
5. D. Bullen and C. Liu, *Sensors Actuators, A Phys.*, 125, 2, 504–511, 2006.
6. M. S. Weinberg and A. Kourepenis, *J. Micro electro mechanical Syst.*, 15, 3, 479–491, 2006.

SYNTHESIS OF CARBON NANODOTS WITH INTENSE AND TUNABLE PHOTOLUMINESCENCE

Van Than Nguyen*, Van Canh Nguyen

[1]Ngo Quyen University, 229B Bach Dang, Thu Dau Mot, Binh Duong, 820000, Vietnam

*Email: nguyenvanthan1010@gmail.com

Abstract:

Carbon nanodots (C-dots) are promising substitutes for the present fluorescent nanomaterials of various applications due to their unique combination properties of intense photoluminescence, low toxicity, and high aqueous solubility. Here, we present a simple and green strategy to synthesis highly photoluminescent C-dots using femtosecond laser ablation in solution. The photoluminescence properties of C-dots, including excitation and emission wavelength, quantum yield was adjusted by changing the organic liquid. The as-prepared C-dots exhibit intense and excellent photostability photoluminescence in blue and green region and the photoluminescence quantum yield could reach 22%. Detailed characterization showed that laser ablation in different organic liquids leads to C-dots with tunable surface functionalities, which can efficiently tune the emission centers on the surface site and result in their tunable photoluminescence.

Keywords: Carbon nanodots, photoluminescence, laser ablation, surface functionalization

INTRODUCTION

Carbon nanodots (C-dots) have attracted rapidly growing interest in recent years due to their unique combination properties of intense photoluminescence (PL), high photostability, high aqueous solubility, low toxicity, and excellent biocompatibility [1, 2]. C-dots are promising substitutes for the present fluorescent nanomaterials of various applications, such as biological imaging [3, 4], drug delivery [5], sensors [6, 7], light-emitting devices [8-10], and lasers [11, 12]. To date, the C-dots are readily produced on large scales by many approaches include hydrothermal [3, 4, 13], ultrasound [14], and microwave-assisted synthesis [15]. As a simple top-down approach, laser ablation synthesis of C-dots has recently attracted a great deal of attention due to their unique advantages over other methods, such as simple, fast, well controlled, and chemically “clean” due to its essentially contamination free process and reduced byproduct formation. Herein, we present a simple strategy for preparing bright C-dots with size and emission property tunability by femtosecond laser ablation of graphite powder in different liquids.

EXPERIMENTAL

C-dots were prepared by femtosecond laser ablation of graphite powder in diethylamine (DEA) and ethylenediamine (EDA). Typically, 20 mg of graphite powder, with a mean size of 400 nm, was dispersed into 50 ml of solution via ultrasonication. Next, ~10 ml of the suspension was put into a glass beaker for laser irradiation. The laser beam (Ti:sapphire femtosecond laser system, central wavelength: 800 nm, pulse duration: 150 fs, and repetition rate: 1 kHz) was focused into suspension at a laser fluence of 350 J/cm^2 by 100 mm lens for 30 min. During the laser irradiation, a magnetic stirrer was used to prevent gravitational settling of the suspended powders. After laser irradiation, the solution was centrifuged and the C-dots were obtained from the supernatant.

Transmission electron microscopy (TEM) images of the C-dots were obtained via a high resolution transmission electron microscopy (model JEM-ARM200F). A U-3010 spectrophotometer (Hitachi) was employed to measure the absorption spectra of the samples. The Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was performed on a VERTEX 70 (Bruker) using KBr pellet method. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments were carried out on AXIS ULtrabld (Kratos) X-ray photoelectron spectrometer. The PL characterization was recorded using FLS920 spectrometer (Edinburgh).

RESULTS AND DISCUSSION

The TEM images and size distributions of C-dots prepared by laser ablation in DEA and EDA are shown in Figure 1. The as-prepared C-dots

distribute on the copper grid homogeneously and all C-dots exhibit obvious crystal lattices. The C-dots in this study have a small size distribution, especially the C-dots prepared in EDA with size in the range of 1-2.5 nm. The mean sizes are 2.5 and 1.6 nm for C-dots synthesized in DEA and EDA, respectively. The difference in their size distribution can be attributed to the difference of liquid viscosity. As suggested by several researchers, a plasma plume with high temperature and high pressure and a subsequent cavitation bubble are generated in solution after the absorption of femtosecond pulses of solid targets [16]. With the expansion of the bubble, the carbon nanoclusters with high surface energy in cavitation bubble tend to aggregate into larger nanoparticles. Due to the higher viscosity of EDA (1.54 mPa s, 25 ºC) than that of DEA (0.319 mPa s, 25 ºC), the confinement of plasma plume and cavitation bubble in EDA will be stronger than in DEA, which leads to a shorter and more rapid quenching of cavitation bubble. This faster quenching is expected to facilitate formation of smaller C-dots.

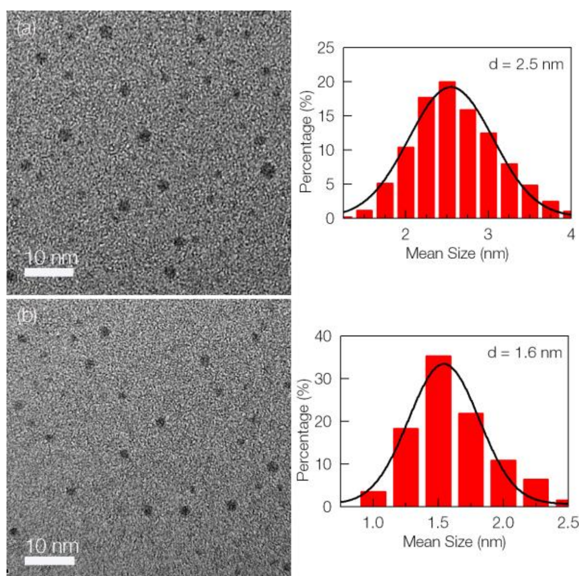


Figure 1: TEM images and corresponding size distributions of C-dots prepared by femtosecond laser ablation in (a) diethylamine (DEA) and (b) ethylenediamine (EDA).

The emission properties of C-dots are well controlled through adjusting the liquid. The C-dots obtained by laser ablation in DEA show excitation-independent emission peak around 400 - 450 nm (Figure 2a). The fluorescence peak does not shift with increasing excitation wavelengths from 300 – 400 nm. However, the C-dots obtained in EDA show nearly continuous excitation-dependent emission and the emission peak wavelengths ranging from 375 to 525 nm with the excitation ranging from 300 to 480 nm (Figure 2b). The PL quantum yields of C-dots in ethanol are calculated to be 22% and 16% for C-dots prepared in DEA and EDA, respectively (using quinine sulfate as the standard sample with excitation wavelength of 360 nm). The PL quantum yields of as-prepared C-dots are comparable to those reported previously for C-dots and graphene quantum dots [17-19]. Furthermore, the as-prepared C-dots possess an excellent photostability. The C-dots are photostable under long-time irradiation of UV light (UV lamp, 365 nm, 8W) that the peak intensity remains ~93% after 4 h irradiation. With the high quantum yields and excellent photostability, these C-dots show great potential applications in optoelectronics and bioimaging.

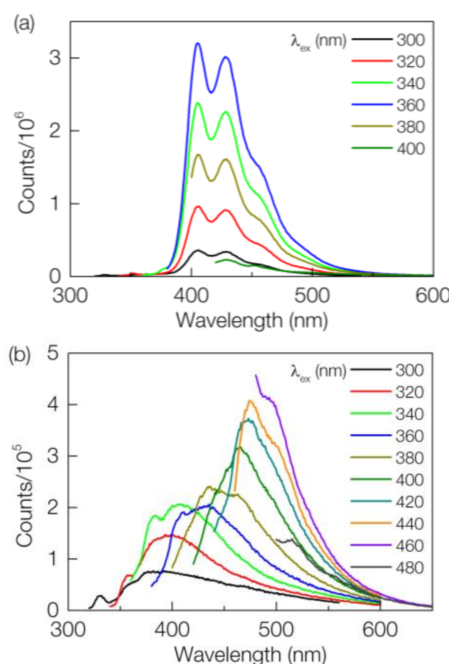


Figure 2: Steady-state PL spectra of C-dots prepared by femtosecond laser ablation in (a) diethylamine (DEA) and (b) ethylenediamine (EDA).

In order to shed light on the origin of their tunable PL property, the chemical compositions and structures of these C-dots are further investigated using XPS and FTIR analysis. As shown in the FTIR spectra (Figure 3), the C-dots obtained by ablation in DEA contain considerably unitary functional groups, that is dominance of C–H group; while abundant functional groups are created on the surface of C-dots prepared in EDA, such as N–H, C–H, CH_2, and C=O/O–H groups. More information about the differences in surface functional groups of these C-dots is further provided by XPS analysis. The high-resolution C 1s spectrum

of the C-dots prepared in DEA (Figure 4a) shows three peaks: two strong peaks at 284.6 and 283.1eV correspond to C=C and C–H bonds, respectively; and the other is subtle at 286.8 eV ascribed to C–O bond. As comparisons, the C 1s spectrum of C-dots prepared in EDA can be deconvoluted into three surface contents, that is, C=C, C–H, and C–O/C-N (286.2 eV) (Figure 4b). The results indicate more abundant surface functional groups with larger quantity are created on the C-dots prepared in EDA compared with the C-dots prepared in DEA.

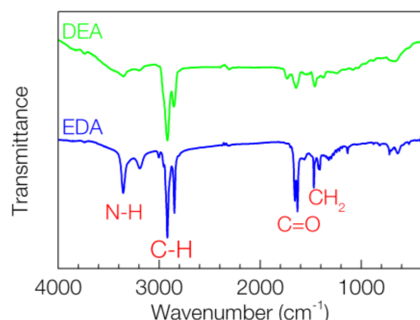


Figure 3: FTIR spectra of the C-dots prepared by femtosecond laser ablation in diethylamine (DEA) and ethylenediamine (EDA).

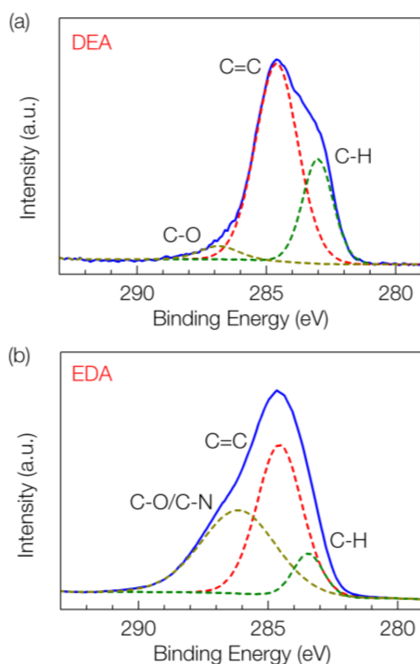


Figure 4: High-resolution XPS spectra of C 1s peak of the C-dots prepared in diethylamine (DEA) and ethylenediamine (EDA), respectively.

The change of emission properties of C-dots can be explained by different surface functional groups are created on the surface of C-dots through chemical reactions between the nanoclusters and the solution molecules. Recent reports suggest that the presence of multiple chromophores could result from different surface functional groups [20, 21]. In this mechanism, surface functional groups can efficiently introduce different emission centers on the surface site and can be in turn excited when the excitation wavelength changes [21]. Thus, C-dots prepared in DEA is expected to exhibit narrow and excitation-independent emission properties, while the other show full-color and excitation-dependence emission due to broad emission state from their abundant surface functional groups.

CONCLUSIONS

In conclusion, bright C-dots with PL tunability were fabricated using femtosecond laser ablation of graphite powder in different liquids. The emission properties of C-dots are well controlled by adjusting the liquid. The as-prepared C-dots exhibit intense and excellent photostability photoluminescence in blue and green region with a satisfying PL quantum yield of 22%. The change of emission properties of C-dots can be explained by different surface functional groups are created on the surface of C-dots during laser ablation process. Our results suggest that femtosecond laser ablation in liquid is a simple and effective strategy of preparing C-dots with size and emission property controllability for optoelectronic and biomedical applications.

REFFERENCES

1. S.N. Baker, G.A. Baker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 38, 6726-6744 (2010).

2. K. Hola, Y. Zhang, Y. Wang, E.P. Giannelis, R. Zboril, A.L. Rogach, *Nano Today*, 9, 5, 590-603 (2014).

3. J. Wang, F. Peng, Y. Lu, Y. Zhong, S. Wang, M. Xu, X. Ji, Y. Su, L. Liao, Y. He, *Adv. Opt. Mater.*, 3, 1, 103-111 (2015).

4. S. Zhu, Q. Meng, L. Wang, J. Zhang, Y. Song, H. Jin, K. Zhang, H. Sun, H. Wang, B. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52, 14, 3953-3957 (2013).

5. J. Tang, B. Kong, H. Wu, M. Xu, Y. Wang, Y. Wang, D. Zhao, G. Zheng, *Adv. Mater.*, 25, 45, 6569-6574 (2013).

6. W. Shi, X. Li, H. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 26, 6432-6435 (2012).

7. V. Nguyen, L. Yan, J. Si, X. Hou, *Opt. Mater. Express*, 6, 2, 312-320 (2016).

8. W. Kwon, S. Do, J. Lee, S. Hwang, J.K. Kim, S.W. Rhee, *Chem. Mater.*, 25, 9, 1893-1899 (2013).

9. X. Zhang, Y. Zhang, Y. Wang, S. Kalytchuk, S.V. Kershaw, Y. Wang, P. Wang, T. Zhang, Y. Zhao, H. Zhang, T. Cui, Y. Wang, J. Zhao, W.W. Yu, A.L. Rogach, *ACS Nano*, 7, 12, 11234-11241 (2013).

10. W. Kwon, S. Do, J.H. Kim, M. Seok Jeong, S.W. Rhee, *Sci. Rep.*, 5, 12604 (2015).

11. W.F. Zhang, H. Zhu, S.F. Yu, H.Y. Yang, *Adv. Mater.*, 24, 17, 2263-2267 (2012).

12. S. Qu, X. Liu, X. Guo, M. Chu, L. Zhang, D. Shen, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 18, 2689-2695 (2014).

13. Z.L. Wu, M.X. Gao, T.T. Wang, X.Y. Wan, L.L. Zheng, C.Z. Huang, *Nanoscale*, 6, 7, 3868-3874 (2014).

14. H. Li, X. He, Y. Liu, H. Huang, S. Lian, S.T. Lee, Z. Kang, *Carbon*, 49, 2, 605-609 (2011).

15. L. Tang, R. Ji, X. Cao, J. Lin, H. Jiang, X. Li, K.S. Teng, C.M. Luk, S. Zeng, J. Hao, S.P. Lau, *ACS Nano*, 6, 6, 5102-5110 (2012).

16. V. Amendola, M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 9, 3027-3046 (2013).

17. H. Ding, S.B. Yu, J.S. Wei, H.M. Xiong, *ACS Nano*, 10, 1, 484-491 (2016).

18. L. Bao, C. Liu, Z.L. Zhang, D.W. Pang, *Adv. Mater.*, 27, 10, 1663-1667 (2015).

19. J. Shen, Y. Zhu, X. Yang, C. Li, *Chem. Commun.*, 48, 31, 3686-3699 (2012).

20. L. Wang, S.J. Zhu, H.Y. Wang, S.N. Qu, Y.L. Zhang, J.H. Zhang, Q.D. Chen, H.L. Xu, W. Han, B. Yang, H.B. Sun, *ACS Nano*, 8, 3, 2541-2547 (2014).

21. V. Nguyen, J. Si, L. Yan, X. Hou, *Carbon*, 108, 268-273 (2016).

GIỚI HẠN CỦA BỀ DÀY THÂN VÀ CHIỀU DÀI CHỒNG PHỦ CỔNG-NGUỒN TRONG TRANSISTOR TRƯỜNG XUYÊN HẦM ĐƯỜNG

Nguyễn Đăng Chiến[1*], Nguyễn Thị Hồng Hạnh[1], Dương Thị Thanh Hiên[1], Chun-Hsing Shih[2]

[1]Khoa Vật lý, Trường Đại học Đà Lạt, Lâm Đồng 670000, Việt Nam;
[2]Khoa Kỹ thuật điện, Đại học Quốc lập Ký Nam, Nam Đầu 54561, Đài Loan.

[*]Email: chiennd@dlu.edu.vn

Tóm tắt:

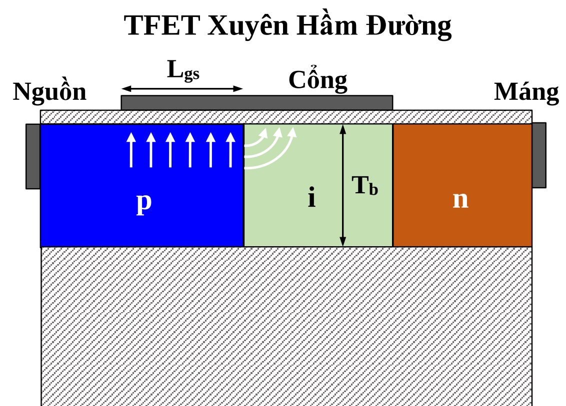
Cấu trúc xuyên hầm đường (line-tunneling) đã được áp dụng hiệu quả để tăng dòng điện dẫn cho các transistor hiệu ứng trường xuyên hầm [tunnel field-effect transistor (TFET)]. Dựa trên mô phỏng hai chiều, nghiên cứu này chỉ ra rằng có những giới hạn của các tham số kích thước linh kiện cơ bản, gồm bề dày thân và chiều dài chồng phủ cổng-nguồn, trong các TFET xuyên hầm đường. Với thân linh kiện, giảm bề dày của nó nhỏ hơn giá trị giới hạn sẽ làm cho dòng điện dẫn giảm rất mạnh vì vùng xuyên hầm bị làm hẹp và do đó hạn chế quá trình xuyên hầm đường. Đối với cực nguồn, nếu tăng chiều dài chồng phủ cổng-nguồn lớn hơn giá trị giới hạn thì dòng điện dẫn hầu như không tăng đáng kể vì sự ảnh hưởng lớn của điện trở cực nguồn làm giảm thế ở vùng xảy ra quá trình xuyên hầm đường. Cụ thể với TFET xuyên hầm đường sử dụng Ge và nồng độ cực nguồn 5×10^{19} cm^{-3}, giới hạn của bề dày thân linh kiện là cỡ 10 nm và của chiều dài chồng phủ cổng-nguồn là khoảng 100 nm. Hiểu rõ sự tồn tại của những giới hạn nêu trên có ý nghĩa quan trọng trong việc thiết kế tối ưu các TFET xuyên hầm đường.

Từ khóa: transistor xuyên hầm, transistor thân mỏng, xuyên hầm qua vùng cấm, xuyên hầm đường, chồng phủ cổng-nguồn.

GIỚI THIỆU

Transistor hiệu ứng trường xuyên hầm [tunnel field-effect transistor (TFET)] được xem là loại linh kiện tiềm năng cho các mạch điện tử công suất thấp vì độ dốc dưới ngưỡng của nó có thể đạt dưới 60 mV/decade ở nhiệt độ phòng [1]. Mặc dù cơ chế hoạt động xuyên hầm qua vùng cấm giúp cho TFET có được độ dốc dưới ngưỡng nhỏ, nó cũng làm cho dòng dẫn của TFET rất thấp so với transistor hiệu ứng trường truyền thống (MOSFET) vì quá trình xuyên hầm khó khăn hơn nhiều so với khuếch tán nhiệt [2]. Vì vậy, nâng cao dòng điện mở cho TFET luôn là chủ đề quan trọng và được quan tâm nghiên cứu bậc nhất kể từ khi nó được phát minh.

Để tăng dòng điện mở cho TFET, nhiều kỹ thuật khác nhau đã được đề xuất liên quan đến cả vật liệu và cấu trúc như: vật liệu vùng cấm nhỏ, nồng độ pha tạp cực nguồn lớn, điện môi cực cổng cao, chuyển tiếp dị cấu trúc ở cả lớp bán dẫn thân và cách điện cực cổng, cấu trúc thân mỏng, lưỡng cổng, dây nano, cấu trúc chữ U, L, T, v.v. [3-11]. Mục tiêu căn bản của các kỹ thuật là để làm giảm kích thước của rào xuyên hầm hoặc/và tăng diện tích xuyên hầm. Kích thước rào xuyên hầm có thể là độ cao hoặc độ rộng hàng rào và thường liên quan đến vật liệu, còn diện tích xuyên hầm thường liên quan đến cấu

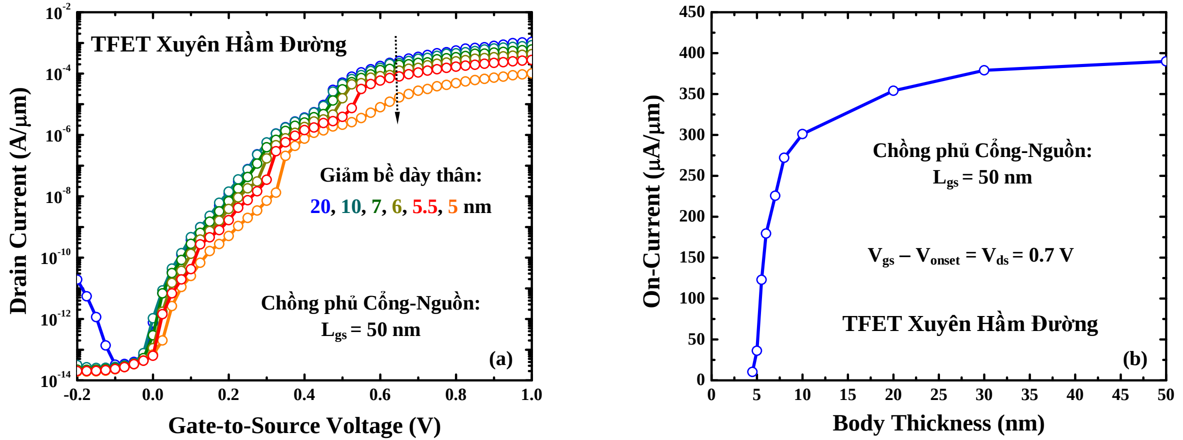


Hình 1: Cấu trúc cơ bản của TFET xuyên hầm đường được sử dụng trong nghiên cứu này.

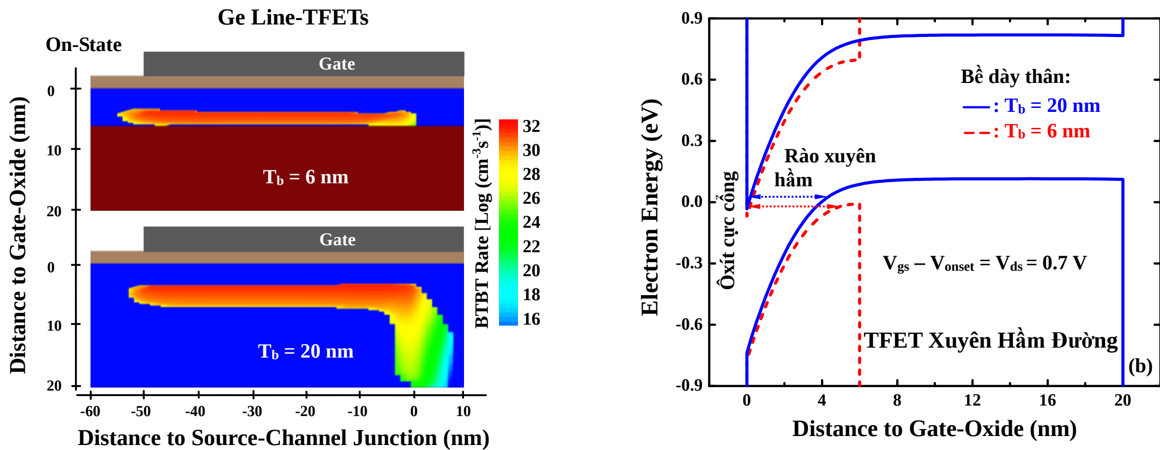
trúc. Cấu trúc TFET xuyên hầm đường cho phép tăng diện tích xuyên hầm một cách linh hoạt bằng cách thay đổi kích thước chồng phủ cổng-nguồn [12]. Mặt khác, việc giảm bề dày thân linh kiện cũng giúp giảm dòng rò, giảm hiệu ứng kênh ngắn và tăng dòng mở vì điện trường cực cổng điều khiển vùng kênh tốt hơn [13]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chỉ ra rằng có những giới hạn của chiều dài chồng phủ cổng-nguồn và bề dày thân trong các TFET xuyên hầm đường.

CẤU TRÚC LINH KIỆN VÀ CÁC MẪU VẬT LÝ TRONG MÔ PHỎNG

Để nghiên cứu các giới hạn đó, cấu trúc p-i-n



Hình 2: (a) Đặc tuyến dòng-thế của TFET xuyên hầm đường có bề dày thân (T_b) khác nhau và (b) dòng mở của chúng như là hàm của bề dày thân.



Hình 3: (a) Tốc độ xuyên hầm ở trạng thái mở và (b) giản đồ kênh năng lượng của TFET xuyên hầm đường với hai bề dày thân khác nhau.

TFET xuyên hầm đường đơn cổng đặc trưng dựa trên bán dẫn vùng cấm nhỏ Ge (hình 1) được sử dụng. Ở đây, cực nguồn được pha tạp ở nồng độ 5×10^{19}, cực máng là 5×10^{18} còn vùng kênh là 10^{17} cm^{-3}. HfO_2 với bề dày 2 nm có hằng số điện môi 21 được dùng cho lớp cách điện cực cổng mà công thoát của nó được đặt cố định là 4.3 eV. Mô phỏng hai chiều dựa trên phần mềm Medici [14] được dùng để đưa ra các đặc tính điện của linh kiện. Dòng xuyên hầm trong linh kiện được tính bởi mẫu xuyên hầm qua vùng cấm phi định xứ dựa trên mô hình của Kane [15] mà trong đó tốc độ xuyên hầm được cho bởi:

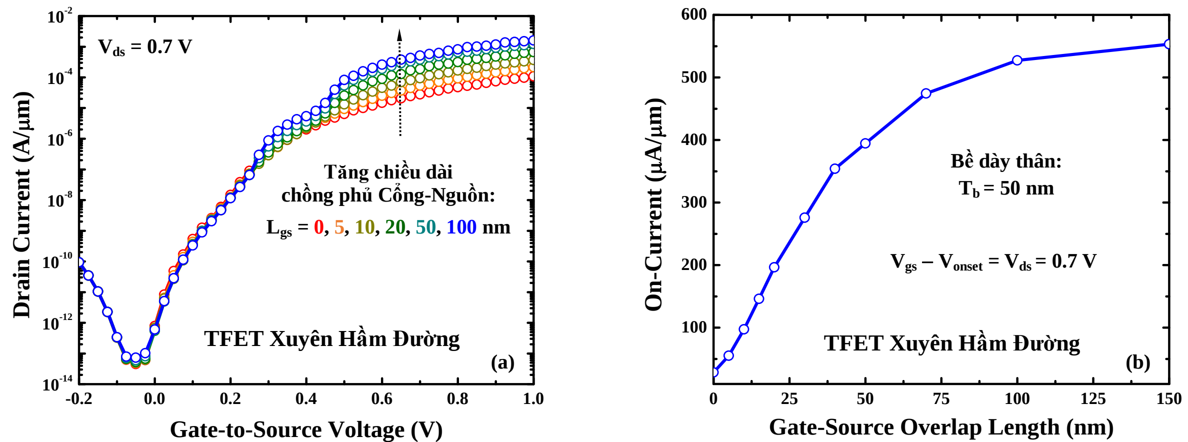
$$G_{\mathrm{BTBT}} = A\frac{\xi^{\gamma}}{E_g^{1/2}}\exp(-B\frac{E_g^{3/2}}{\xi}) \qquad (1)$$

với E_g là độ rộng vùng cấm chất bán dẫn, ξ là điện trường được xác định một cách phi định xứ dọc theo đường xuyên hầm, còn $\gamma = 2$ áp dụng cho xuyên hầm trực tiếp và $\gamma = 2.5$ áp dụng đối với xuyên hầm gián tiếp. Các tham số mẫu *A* và *B* đã được định cỡ so với thực nghiệm từ các nghiên cứu trước [12]. Lưu ý rằng cả xuyên hầm trực tiếp và gián tiếp đều được tính trong các mô phỏng vì xuyên hầm trực tiếp chiếm ưu thế ở vùng mở nhưng xuyên hầm gián tiếp lại chi phối vùng dưới ngưỡng [16]. Ngoài ra, để kết quả mô phỏng sát với thực tế, phân bố Fermi-Dirac, hiệu ứng làm hẹp vùng cấm do pha tạp và hiện tượng sinh-hủy hạt dẫn theo cơ chế Shockley-Read-Hall cũng được tính đến trong các mô phỏng [14].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

A. BỀ DÀY THÂN LINH KIỆN

Cũng giống như MOSFET, giảm bề dày thân linh kiện TFET giúp tăng sự điều khiển của trường cực cổng đối với vùng kênh nhằm tăng dòng điện mở, giảm dòng rò lưỡng cực và đặc biệt giảm hiệu ứng kênh ngắn hiệu quả. Với

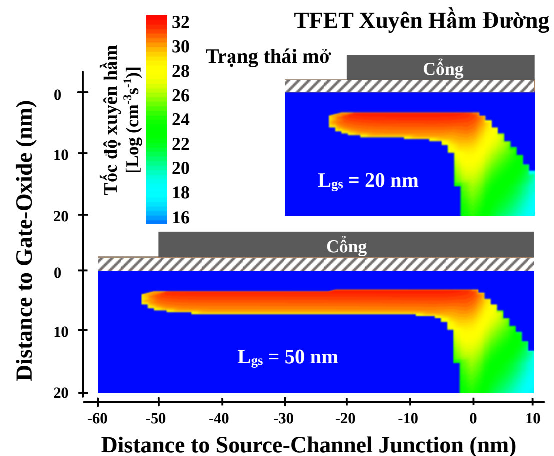


Hình 4: (a) Đường cong dòng-thế của TFET xuyên hầm đường có các chiều dài chồng phủ cổng-nguồn khác nhau (L_{gs}) và (b) dòng mở của chúng như là hàm của chiều dài chồng phủ cổng-nguồn.

TFET xuyên hầm điểm, các electron hóa trị thực hiện quỹ đạo xuyên hầm theo phương ngang, song song và sát lớp ôxít cực cổng. Trong trường hợp này, bề dày thân có thể giảm tới những kích thước rất nhỏ, có thể chỉ một vài nano mét như trong các cấu trúc dây nano, mà không gây ảnh hưởng đáng kể nào tới dòng điện mở của linh kiện. Tuy nhiên, với TFET xuyên hầm đường thì vấn đề có thể sẽ rất khác vì electron xuyên hầm theo phương vuông góc với mặt cách điện cực cổng, tức là theo phương xác định bề dày thân linh kiện.

Hình 2(a) chỉ ra đặc tuyến dòng-thế lối vào của TFET xuyên hầm đường có bề dày thân linh kiện (T_b) thay đổi từ 20 xuống 5 nm. Để nghiên cứu ảnh hưởng của bề dày thân, chiều dài chồng phủ cổng-nguồn được chọn ở giá trị vừa phải là 50 nm. Có thể thấy giảm bề dày thân xuống dưới 20 nm sẽ giúp cải thiện tốt dòng rò lưỡng cực, tuy nhiên cũng làm giảm dòng điện mở của linh kiện. Để đánh giá chính xác sự giảm của dòng mở khi giảm bề dày thân, hình 2(b) đưa ra đồ thị dòng mở như là hàm của bề dày thân. Ta thấy khi giảm bề dày thân, dòng mở chỉ giảm nhẹ khi bề dày thân còn lớn hơn 10 nm, nhưng sẽ giảm rất nhanh khi bề dầy thân nhỏ hơn giá trị này.

Để giải thích cho sự giảm của dòng mở khi giảm bề dày thân, hình 3(a) chỉ ra tốc độ xuyên hầm ở trạng thái mở và hình 3(b) vẽ giản đồ kênh năng lượng theo phương thẳng đứng của TFET xuyên hầm đường với hai bề dày thân 20 và 6 nm. Như thấy trong hình 3(a), sự xuyên hầm đường xảy ra chỉ trong phạm vi bề dày thân 10 nm. Khi bề dày thân còn lớn hơn 10 nm, sự giảm bề dày thân chỉ làm tăng nhẹ độ rộng rào xuyên hầm do độ cong giản đồ năng lượng giảm. Tuy nhiên, khi bề dày

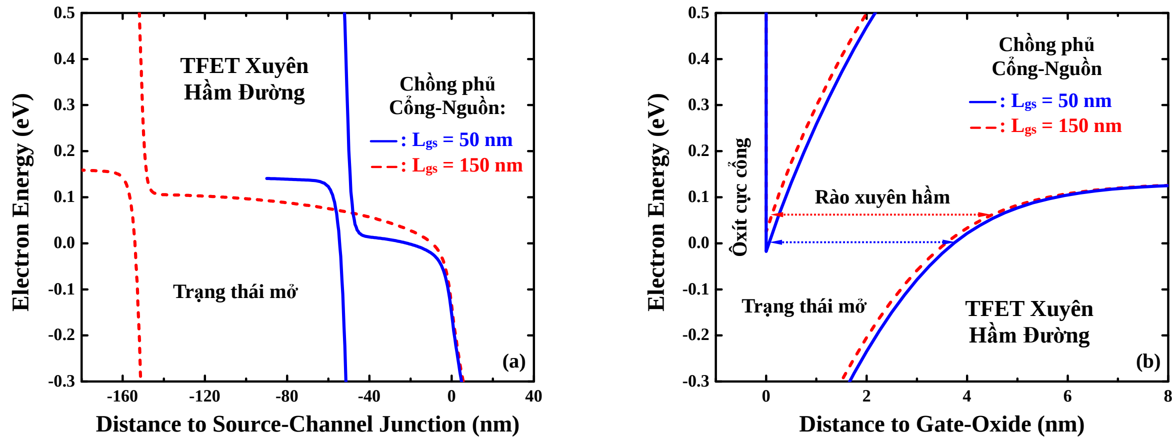


Hình 5: Tốc độ xuyên hầm ở trạng thái mở trong TFET xuyên hầm đường có L_{gs} khác nhau.

thân nhỏ hơn 10 nm thì việc giảm bề dày thân không chỉ làm tăng mạnh độ rộng rào xuyên hầm mà còn giảm đáng kể diện tích xuyên hầm vì lúc này lớp cách điện nền đã xén tới vùng xảy ra xuyên hầm đường.

B. CHIỀU DÀI CHỒNG PHỦ CỔNG-NGUỒN

Để nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước chồng phủ cổng-nguồn, hình 4(a) vẽ đặc tuyến dòng-thế lối vào của TFET xuyên hầm đường với các chiều dài chồng phủ cổng-nguồn (L_{gs}) khác nhau. Trước hết ta thấy việc tăng chiều dài chồng phủ cổng-nguồn không ảnh hưởng đến vùng dưới ngưỡng và vùng tắt vì các vùng này được xác định chỉ bởi dòng xuyên hầm điểm ở chuyển tiếp cực nguồn và cực máng. Có thể quan sát hai bướu càng lúc càng rõ, ở vị trí khoảng 0.25 và 0.45 V, khi tăng chiều dài chồng phủ cổng-nguồn. Khi hiệu thế cổng-nguồn nhỏ hơn 0.25 V thì dòng qua TFET được đóng góp chính bởi xuyên hầm điểm với cơ chế xuyên hầm gián tiếp.



Hình 6: Giản đồ kênh năng lượng theo (a) phương ngang và (b) phương thẳng đứng của TFET xuyên hầm đường với hai chiều dài chồng phủ cổng-nguồn khác nhau.

Với hiệu thế cổng-nguồn trong khoảng 0.25 đến 0.45 V, xuyên hầm đường với cơ chế gián tiếp chiếm ưu thế. Khi hiệu thế cổng-nguồn lớn hơn 0.45 V thì dòng qua TFET được chi phối chính bởi xuyên hầm đường với cơ chế trực tiếp. Tăng chiều dài chồng phủ cổng nguồn sẽ làm tăng diện tích xuyên hầm đường và do đó vùng đóng góp chính bởi xuyên hầm đường (hiệu thế cổng-nguồn lớn hơn 0.25 V) sẽ được nâng lên. Tuy nhiên, vùng chi phối chính bởi xuyên hầm đường với cơ chế trực tiếp (hiệu thế cổng-nguồn lớn hơn 0.45 V) nâng lên mạnh hơn so với vùng chi phối chính bởi xuyên hầm đường với cơ chế gián tiếp vì xác suất xuyên hầm theo cơ chế gián tiếp sớm đạt trạng thái bão hòa. Để đánh giá chính xác hơn mức độ tăng của dòng mở, hình 4(b) chỉ ra đồ thị của dòng mở như là hàm của chiều dài chồng phủ cổng-nguồn. Dễ nhận thấy khi cực cổng còn phủ trên cực nguồn ít (nhỏ hơn 50 nm) thì dòng mở tăng tuyến tính với chiều dài chồng phủ cổng-nguồn. Dòng mở vẫn tiếp tục tăng, nhưng mức độ tăng giảm dần, khi tăng chiều dài chồng phủ cổng-nguồn lơn hơn 50 nm. Sự tăng đó đi dần đến bão hòa khi chiều dài chồng phủ cổng-nguồn lơn hơn 100 nm. Có thể xem đây là giới hạn của chiều dài chồng phủ cổng-nguồn vì với các giá trị lớn hơn giới hạn này thì dòng mở của TFET cũng không tăng đáng kể.

Hình 5 cho thấy chiều dài chồng phủ cổng-nguồn tăng lên bao nhiêu thì diện tích xuyên hầm tăng bấy nhiêu vì xuyên hầm đường xảy ra theo phương vuông góc và ngay phía dưới cực cổng. Điều này giải thích cho sự tăng tuyến tính của dòng mở khi sự chồng phủ cổng-nguồn còn nhỏ. Để hiểu tại sao tồn tại giới hạn của chiều dài chồng phủ cổng-nguồn, hình 6 vẽ giản đồ kênh năng lượng theo phương ngang (a) và phương thẳng đứng (b) với hai trường hợp chiều dài chồng phủ cổng-nguồn 50 và 150 nm. Với trường hợp 50 nm, chiều dài cực nguồn còn ngắn nên điện trở cực nguồn nhỏ. Mặt khác, ảnh hưởng của điện trở cực nguồn tới biên dạng thế năng của linh kiện cũng nhỏ vì dòng mở vẫn còn thấp. Với sự chồng phủ dài 150 nm, ảnh hưởng của điện trở cực nguồn trở nên rất lớn làm cho hiệu thế rơi trên vùng cực nguồn lớn vì cả điện trở và dòng điện chạy qua nó đều lớn. Do đó thế ở vùng cực nguồn sát lớp ôxít sẽ nhỏ, tức là giản đồ kênh năng lượng theo phương thẳng đứng ít bị bẻ cong hơn, khiến cho độ rộng rào xuyên hầm lớn. Vì vậy mặc dù diện tích xuyên hầm tăng nhưng bị bù lại bởi sự giảm của xác suất xuyên hầm làm cho dòng điện mở không tăng đáng kể mà ở trạng thái bão hòa.

KẾT LUẬN

Dựa trên các mô phỏng hai chiều, nghiên cứu đã chỉ ra sự tồn tại của các giới hạn bề dày thân linh kiện và chiều dài chồng phủ cổng-nguồn trong transistor hiệu ứng trường xuyên hầm đường. Các giới hạn đó cho thấy không thể cứ áp dụng việc giảm bề dày thân linh kiện để giảm hiệu ứng kênh ngắn cũng như kéo dài sự chồng phủ cổng nguồn để tăng dòng mở tùy ý. Điều đó có nghĩa là cần phải kết hợp với các phương pháp khác nếu muốn nâng cao thêm đặc tính tắt mở của linh kiện TFET xuyên hầm đường.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2018.309. Các tác giả chân thành cảm ơn sự tài trợ sử dụng phần mềm mô phỏng Synopsys TCAD từ Trung tâm Tính

toán Hiệu năng cao Quốc gia của Đài Loan.

Tài liệu tham khảo

1. W. Y. Choi, B.-G. Park, J. D. Lee, T.-J. K. Liu, IEEE Electron Device Lett., vol. 28, p. 743 (2007).

2. H. Lu, A. Seabaugh, IEEE J. Electron Devices Soc., vol. 2, p. 44 (2014).

3. O. M. Nayfeh, J. L. Hoyt, D. A. Antoniadis, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 56, p. 2264 (2009).

4. E.-H. Toh, G.H. Wang, G. Samudra, Y.-C. Yeo, J. Appl. Phys., vol. 103, p. 104504 (2008).

5. K. Boucart and A. M. Ionescu, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 54, p. 1725 (2007).

6. N. D. Chien, C.-H. Shih, L. T. Vinh, J. Appl. Phys., vol. 114, p. 094507 (2013) [Erratum, vol. 114, p. 189901 (2013)].

7. W. Y. Choi, H. K. Lee, Nano Converg., vol. 3, p. 13 (2016).

8. A. Afzalian, G. Doornbos, T.-M Shen, M. Passlack, J. Wu, IEEE J. Electron Devices Soc., vol. 7, p. 88 (2019).

9. W. Wang, P-F Wang, C.-M. Zhang, X. Lin, X.-Y. Liu, Q.-Q. Sun, P. Zhou, D. W. Zhang, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 61, p. 193 (2014).

10. K. L. Low, C. Zhan, G. Han, Y. Yang, K.-H. Goh, P. Guo, E.-H. Toh, Y.-C. Yeo, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 51, p. 02BC04 (2012).

11. P. K. Dubey, B. K. Kaushik, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 64, p. 3120 (2017).

12. C.-H. Shih, N. D. Chien, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 61, p. 1907 (2014).

13. M. G. Bardon, H. P. Neves, R. Puers, C. V. Hoof, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 57, p. 827 (2010).

14. Synopsys MEDICI User's Manual, Synopsys Inc., Mountain View, CA, 2013.

15. E. O. Kane, J. Appl. Phys., vol. 31, p. 83 (1961).

16. K.-H. Kao, A. S. Verhulst, W. G. Vandenberghe, B. Sorée, G. Groeseneken, K. D. Meyer, IEEE Trans. Electron Devices, vol. 59, p. 292 (2012).

SIMULATION STUDY OF PLASMONIC SUBSTRATE BASED ON SEMI-SPHERICAL DIPOLE NANOSTRUCTURES

Nguyen Thi Thanh Lan[1], Nguyen Thi Hai Yen[1], Nguyen Ngoc Son[1], Vu Thi Ngoc Thuy[1,2], Luu Thi Lan Anh[2], Chu Manh Hoang[1]*

[1]International Training Institute for Materials Science, Hanoi University of Science and Technology, No. 1, Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam;
[2]Faculty of Technical Education, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi, Vietnam.
[3]School of physics engineering, Hanoi University of Sciences and Technology, No.1, Dai Co Viet, Hai Ba Trung, Hanoi, Vietnam

*Email: hoangcm@itims.edu.vn

Abstract:

Recently, substrates having plasmonic nanostructures have attracted research interest for various applications in nano science and technology, such as in biosensing, electrochemical systems, and environmental analysis. This is due to enhancement of electromagnetic field in metal nanostructures. The local field enhancement at sub-wavelength regions of the nanostructure surface can obtain a factor of 10^{10}. The enhancement of field depends strongly on the size and shape of the metal nanostructures. In this study, we develop a plasmonic substrate based on semispheric dipole nanostructures. The optical characteristics of the substrate in visible regime are investigated by finite element method. The influence of the geometry parameters and the incident light on the resonant properties is studied. The investigated results show that the enhancement is mono-mode in the visible regime. The effect of polarization on resonant spectrum shift is also presented.

Từ khóa*:* Plasmonic substrate, localized plasmon resonance, light polarization

INTRODUCTION

Optical nano-antennas are the nanostructures that can confine/enhance electromagnetic waves into sub-wavelength volumes at resonant conditions. The incident electromagnetic field can be enhanced by several orders of magnitude due to localized surface plasmon resonances of optical nano-antennas. In the last 10 years, optical nano-antennas have become an interested research area due to their advanced applications such as high-resolution microscopy, spectroscopy, optical sensor, light emission and photovoltaics [1–4]. The performance of nano-antennas can be optimized by varying the size and shape of the nano-structures [2]. Therefore, several structures of nano-antennas have been investigated such as nanodipole, nanorod and array antennas [5–7] Besides that, the dipole antenna with different geometries such as rectangular, bowtie, square and circular has been proposed [8, 9].

In this study, we report on modeling and simulation of a gold semispheric dipole nano-antenna operating in visible regime. The enhancement of the dipole is studied by using finite element method (FEM). The influence of the gap size and the incident light on the resonant properties of dipole nano-antenna is investigated. Our results show that the enhancement is mono-mode in the considered wavelength range. The magnitude and position of the resonant peak are sensitive to the polarization of incident light.

SIMULATION

In this paper, the properties of semispheric dipole nano-antennas are computed by finite element method in the COMSOL Multiphysics software. Based on the results in Ref. [10], we have developed a dipole nano-antenna with core-shell structure. Silica semi-sphere nanoparticles with tuned size can be fabricated by sintering and HF etching. The 3D structure of a dipole nano-antenna is shown in Fig.1. In our investigation, we concentrated on the influence of incident light on optical characteristics of nano-antennas. The distance d_0 between the center of two nanoparticles is 170 nm. All nano-antennas have a gold shell thickness t =10 nm and a gap distance g = 10 nm.

For simulation, the nano-antenna was excited with monochromatic wave propagating in the *z*-direction and polarized parallel with the substrate. The spectral response of the dipole nano-antennas was studied with the wavelength in the range from 400 - 700 nm, corresponding to the visible regime. We defined the polarization angle Φ is the angle between the *x*-axis and the electric field of incident light (Fig.1a), the polarization angle was swept between 0˚ and 90˚.

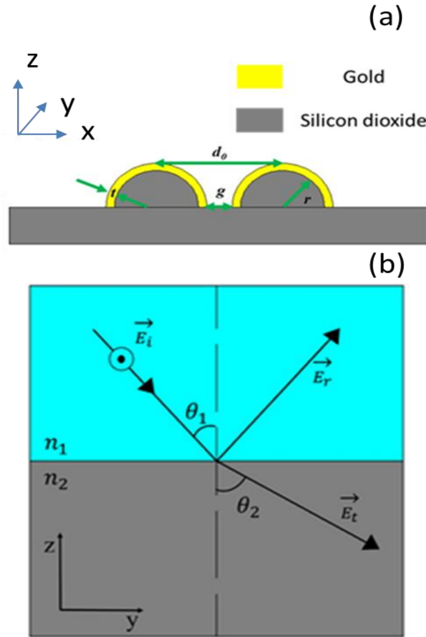


Figure 1: Cross section of dipole nano-antenna based on semi-sphere silica nanoparticles covered by gold shell (a) and schematic of the propagation of a *s*-polarized wave light (b).

In this paper, we focus mainly on linearly polarized light in the x-direction for the *s*-polarization, Fig. 1b. The spectral response of nano-antennas will be reported in detail when the incident angle (θ) changes. We use silicon dioxide for the core of nanoparticle and the substrate with a refractive index independent to wavelength which is set to 1.5. The environment is set to be air with a refractive index of 1. In the case of gold, its refractive index depends on wavelength, so for the data of gold, we refer to Ref. [11].

RESULTS AND DISCUSSION

The influence of semispheric dipole nano-antennas size on resonance spectrum

To illustrate the field confinement in the antenna gap, Fig. 2a shows the field intensity in the *zx* plane through the gap. The electric field is strongly confined within the gap. The vicinity of the nano-antenna surface is also enhanced due to the surface plasmon effect between the gold shell and the silica core, whereas the electric field in the space outside of the nano-antenna is almost unchanged.

Figure 2b shows the relative field enhancement in the gap and the resonance position of dipole model as a function of the antenna size. Within the scope of the study, the relative intensity in the gap tends to increase markedly when the antenna size increases. For the antenna of size d_0 = 100 nm, the intensity enhancement is quite small at about five times the incident radiation. This enhancement increased to 30 times at an antenna size of 170 nm. The antenna size affects not only the intensity but also the position of resonance. In Fig. 2b, it is clearly seen that dipole antennas exhibit one resonance which slightly red shifts when the antenna length increases. The resonant position has shifted about 50 nm (from 555 to 605 nm) in the longer wavelength range when the distance d_0 increases from 100 nm to 170 nm.

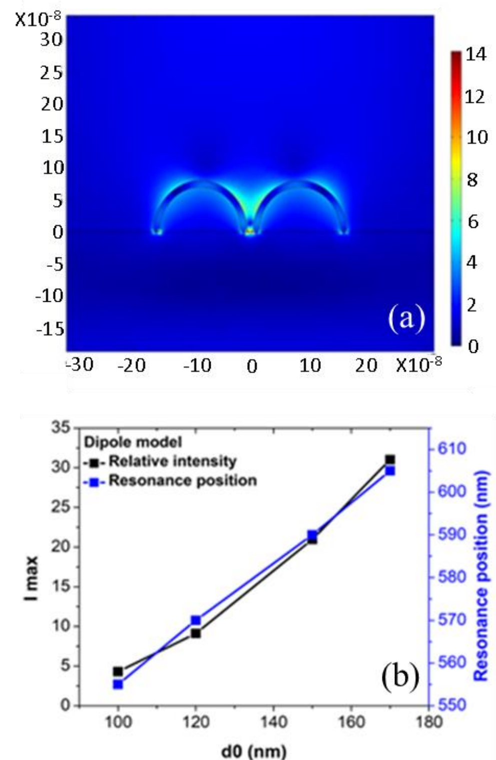


Figure 2: The normalized electric field of dipole nano-antenna (a) and the resonance intensity and resonance position of dipole nano-antennas as a function of the nano-antenna size at the 605 nmwavelength (b). In (a), d_0 = 170 nm, g = 10 nm, and t = 10 nm.

The influence of gold shell thickness on resonance spectrum

The resonance spectrum of semispheric dipole model as a function of wavelength is shown in Fig. 3. As reported above, antenna and gap sizes do not affect the number of resonances of the dipole model in the visible region. However, the number of resonances varies in the case of the gold shell thickness as shown in Figure 3. In case of 20 nm gold shell thickness, the resonance spectrum of the dipole model exhibits two peaks, the first one is at 555 nm and the other at 680 nm wavelength. Considering the electric field distribution, Figure 4 shows that the resonance modes of the two peaks are different. Obviously, the near-field and surface charge distributions at the dipole mode (λ = 555 nm) and quadrupole mode (λ = 680 nm) are different. This difference will lead to the different metal enhanced fluorescence ability as reported by Jiunn-Woei Liaw *et.al* [12]. Having multiple peaks in the visible region will make nano-antennas more flexible for their applications. Nevertheless, the gold shell thickness increases leading to a decrease of intensity enhancement. The resonance intensity significantly reduces from 31 times to about 16 times when the thickness of gold shell increases from 10 to 20 nm.

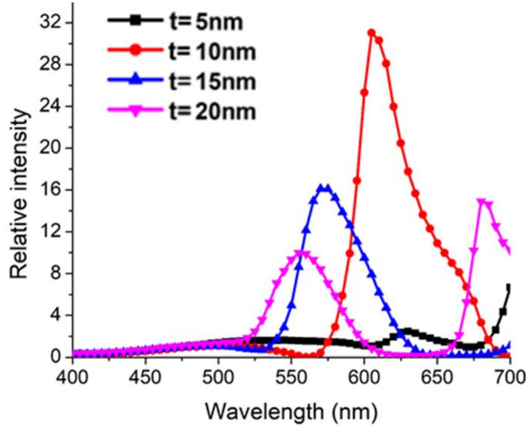


Figure 3: Resonance spectra of dipole nano-antennas (d_0 = 170 nm, g = 10 nm) with different gold shell thickness.

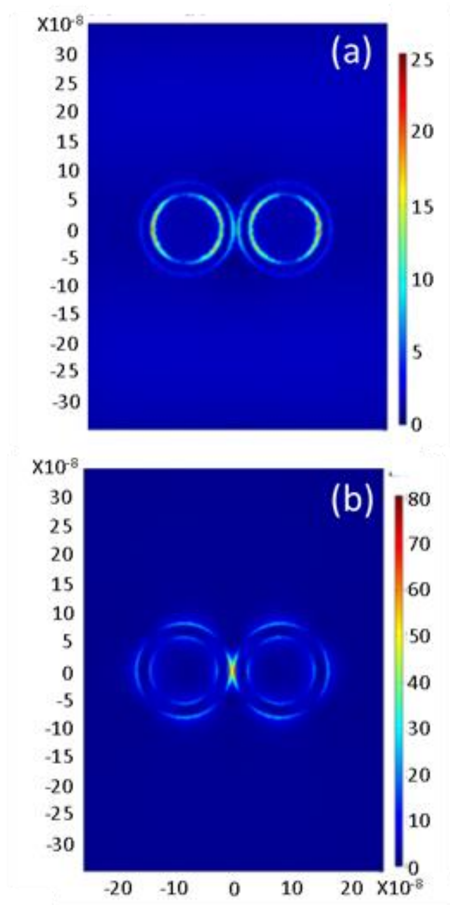


Figure 4: The normalized electric field of dipole antenna (d_0 = 170 nm, g = 10 nm, t = 20 nm), at the 555 nm wavelength (a) and at the 680 nm wavelength (b).

The influence of S-polarized light on resonance spectrum

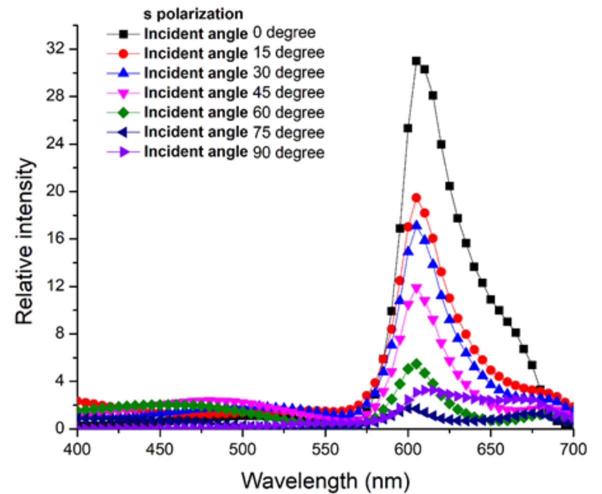


Figure 5: Resonance spectra of dipole antennas (d_0 = 170 nm, g = 10 nm, t = 10 nm) with different incident angles (*s*-polarization).

The resonance spectrum of dipole model as a function wavelength is shown in Figure 5 for various incident angles. In case of *s*-polarized light, the number of resonances of dipole model does not change in the visible region. Simulation results show that the resonance intensity of dipole antennas rapidly decreases with larger

incident angles. The intensity enhancement declines from 31 to 11 times corresponding to an incident angle increase from 0 to 45 degrees. With incident light higher than 60 degrees, the electromagnetic field inside the gap is negligible. As known that the *s*-polarized light only has one electric field component along the *x*-axis.

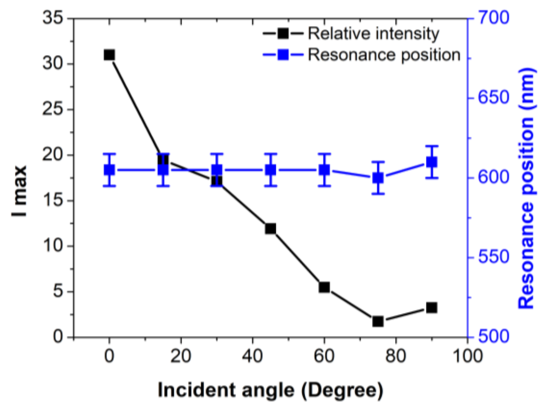


Figure 6: Resonance intensity and resonance position of dipole antennas (d_0 = 170 nm, g = 10 nm, t = 10 nm) as a function of incident angles (*s*-polarization).

The incident angle increases leading to the decrement of electric field. Therefore, the intensity enhancement is reduced respectively. This is not expected because the stronger resonance intensity will make it easier to detect the signal. The resonance wavelength of dipole model antennas nearly unchanged with different incident angles as indicated in Fig. 6. This will make the dipole model more flexible with different incident angles but still working at the desired frequencies.

CONCLUSION

We have investigated numerically the influence of incident light on the optical characteristics of the dipole nano-antennas based on silica semi-spheres with a gold shell. The intensity enhancement of the antennas is decreased when the polarization angle and incident angle are increased. The optical response of dipole nano-antenna is mono-mode with *s*-polarized light. The magnitude enhancement is sensitive with incident wave light meanwhile the position of resonant peak is nearly unchanged. These study results are useful for developing plasmonic substrates.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research is funded by the Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2018-PC-075.

REFERENCES

1. P. Biagioni, J.S. Huang, and B. Hecht, Rep. Prog. Phys. Vol. 75, 024402, (2012).

2. T. Chung, S.Y. Lee, E.Y. Song, H. Chun, and B. Lee, Sensors, vol. 11, no. 11, pp. 10907–10929, (2011).

3. H.R. Stuart and D.G. Hall, Appl. Phys. Lett., vol. 69, no. 16, pp. 2327–2329, (1996).

4. P. Muhlschlegel, vol. 308, no. 5728, pp. 1607–1609, (2005).

5. H. Fischer and O.J.F. Martin, Opt. Express, vol. 16, no. 12, p. 9144, (2008).

6. M. Schnell, A. García-Etxarri, A.J. Huber, K. Crozier, J. Aizpurua, and R. Hillenbrand, Nat. Photonics, vol. 3, no. 5, pp. 287–291, (2009).

7. N.A. Hatab, C.H. Hsueh, A.L. Gaddis, S.T. Retterer, J.H. Li, G. Eres, Z. Zhang, and B. Gu, Nano Lett., vol. 10, no. 12, pp. 4952–4955, (2010).

8. L. Novotny and N. Van Hulst, Nat. Photonics, vol. 5, no. 2, pp. 83–90, (2011).

9. A. Aỉ and N. Engheta, Nat. Photonics, vol. 2, no. 5, pp. 307–310, (2008).

10. N. V. Minh, N. N. Son, N.T. H. Lien and C. M. Hoang, IET Micro & Nano Letters, 12, 9, 656-659 (2017).

11. H.T. Nguyen, S.N. Nguyen, MT. Trinh, et al., Plasmonics (2019). https://doi.org/10.1007/s11468-019-00971-4

12. J.W. Liaw, H.C. Chen, B.R. Chen, and M.K. Kuo, Appl. Phys. A Mater. Sci. Process., vol. 115, no. 1, pp. 45–52, (2014).

KHẢO SÁT KHẢ NĂNG KHUẾCH ĐẠI TÍN HIỆU RAMAN CHẤT MÀU HỮU CƠ R6G NỒNG ĐỘ THẤP CỦA CẤU TRÚC ỐNG NANO ZnO ĐÍNH Au

Ngô Thị Hoàng Lộc[1*], Nguyễn Thành Phúc[1], Phan Thị Kiều Loan[1], Lê Vũ Tuấn Hùng[1]

[1] Khoa Vật lý – Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc Gia TP. HCM, 227 Nguyễn Văn Cừ, TP.Hồ Chí Minh, Việt Nam.

*Email: hoangloc.hcmup@gmail.com

Tóm tắt:

Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (Surface-Enhanced Raman Scattering - SERS) là phương pháp phân tích có độ nhạy rất cao và hiện đang được quan tâm nghiên cứu để ứng dụng phát hiện các vi lượng (vết), nồng độ rất nhỏ (cỡ ppm) các phân tử hữu cơ (như của các hợp chất bảo vệ thực vật, phụ gia thực phẩm, độc tố...). Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo cấu trúc ống nano ZnO đính Au trên đế thủy tinh bằng phương pháp lắng đọng bể hóa học nhằm khuếch đại tín hiệu chất màu hữu cơ Rhodamine 6G (R6G). Với diện tích bề mặt hiệu dụng lớn của các ống nano ZnO, khả năng dịch chuyển điện tử từ ống nano ZnO sang nano Au, thêm vào khả năng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano Au, hệ số khuếch đại (EF) tín hiệu chất màu R6G đạt được > 10^6. Ngoài ra, cấu trúc tinh thể và tính chất quang của ống nano ZnO đính Au cũng được nhóm chúng tôi khảo sát thông qua các phép đo XRD, SEM và UV-Vis...

Từ khóa*:* SERS, ống nano ZnO, hệ số khuếch đại (EF), Rhodamine 6G (R6G).

GIỚI THIỆU

Hiện nay, việc sử dụng hóa chất một cách không kiểm soát trong canh tác nông nghiệp và chế biến thực phẩm không chỉ tác động xấu đến đời sống của sinh vật mà còn ảnh hưởng đến sức khỏe của con người. Do đó, có nhiều kĩ thuật phân tích khác nhau như phương pháp sắc kí, điện phân, phát quang, huỳnh quang được sử dụng để phát hiện các hóa chất này nhưng các kĩ thuật này đòi hỏi thiết bị đắt tiền, thời gian phân tích lâu, qui trình phức tạp [1].

Từ khi được phát minh vào những năm 1970, tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) nhanh chóng trở thành một công cụ phân tích cấu trúc có độ nhạy và hiệu suất cao để phát hiện các phân tử khác nhau. SERS đóng góp sự khuếch đại cường độ so với quang phổ Raman thông thường nhờ hiệu ứng cộng hưởng plasmons bề mặt gây ra bởi sự dao động tập thể của các electron dẫn trong cấu trúc nano kim loại quý do sự kích thích điện từ [2].

Trong số các đế SERS đã từng được khảo sát như Si, Cu, … ZnO với cấu trúc wurtzite nổi lên là một vật liệu rất tiềm năng nhờ những đặc tính thuận lợi như bán dẫn chuyển mức thẳng với độ rộng vùng cấm lớn ($E_g \approx$ 3.37eV), năng lượng liên kết exciton lớn (~60 meV) ở nhiệt độ phòng, vật liệu thân thiện với môi trường. Bên cạnh đó, ZnO còn sở hữu nhiều cấu trúc nano phân cấp: thanh nano (NRs), dây nano (NWs), ống nano (NTs) được phát triển với những điều kiện đặc biệt trên những đế khác nhau [3].

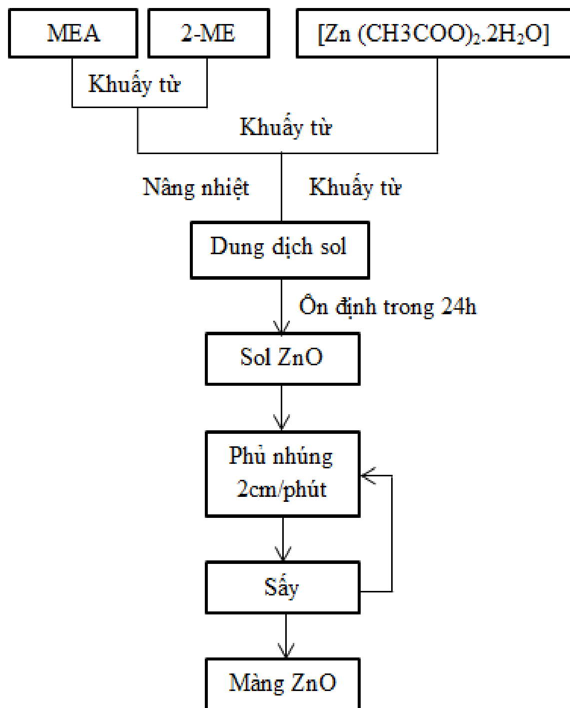
Những cấu trúc nano ZnO 1D thể hiện tiềm năng lớn trong việc cung cấp thông tin liên quan đến cơ chế phát triển tinh thể kích thước nano mét cũng như chế tạo ra các thiết bị nano mới. Trong thực tế, tính chất độ xốp cao và diện tích bề mặt hiệu dụng lớn thường được yêu cầu để tăng hệ số khuếch đại (EF) của đế SERS khi phủ lên các hạt nano kim loại quý. Do đó, giảm đường kính thanh nano ZnO là cách hiệu quả để tăng diện tích bề mặt hiệu dụng của ZnO [4]. Ở đây, chúng tôi thực hiện ăn mòn định hướng thanh nano để tạo ra các ống nano bằng phương pháp lắng đọng bể hoá học. Sau đó, chúng tôi kết hợp gắn các hạt nano Au lên bề mặt các ống nano ZnO bằng phương pháp hóa khử nhằm chế tạo đế tăng cường tín hiệu Raman nhờ vào hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (hiệu ứng SERS) nhằm thu được tín hiệu Raman tối ưu nhất của Rhodamine 6G ở nồng độ thấp.

THỰC NGHIỆM

Phủ lớp mầm bằng phương pháp sol-gel

Đầu tiên, lớp mầm ZnO được chúng tôi lắng đọng trên đế thủy tinh bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất Zinc acetate. Ở giai đoạn này, chúng

tôi dùng phương pháp phủ nhúng với tốc độ 2 cm/phút. Màng sau khi tạo thành được sấy khô để bay hơi dung môi.



Hình 1: Sơ đồ mô tả quy trình phủ màng ZnO trên đế thủy tinh.

Tổng hợp thanh nano ZnO trên đế thủy tinh

Đế đã phủ mầm được nhúng trong dung dịch hóa ướt gồm $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ và $C_6H_{12}N_4$ theo tỉ lệ 1:1. Hệ được cấp nhiệt và giữ ổn định trong 2.5 giờ. Sau đó, mẫu được lấy ra và rửa lại nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ các tạp chất bám trên bề mặt rồi để khô tự nhiên.

Tổng hợp ống nano ZnO từ thanh nano ZnO

Để tổng hợp ống nano ZnO, chúng tôi tiến hành phương pháp lắng đọng bể hóa học. Thanh nano ZnO trải qua quá trình ăn mòn trong dung dịch KCl với nồng độ, thời gian xác định. Cuối cùng, mẫu được lấy ra, rửa lại nhiều lần bằng nước cất để loại bỏ muối dư bám lại và để khô ở nhiệt độ phòng.

Gắn hạt nano Au lên bề mặt ống nano ZnO và thử với chất Rhodamine 6G

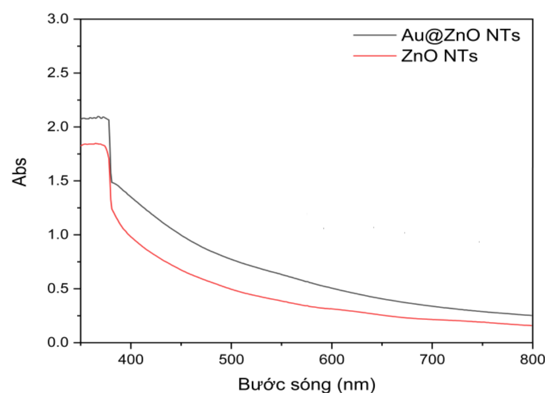
Các mẫu ống nano ZnO được đưa vào hỗn hợp dung dịch methanol + $HAuCl_4$ với nồng độ 0.5 mM, giữ nhiệt độ 50^{o}C trong 2 giờ. Kết quả nhận được ống nano ZnO đính Au.

Pha dung dịch Rhodamine 6G với các nồng độ 10^{-3} M đến 10^{-8}M với dung môi methanol và nhỏ lên mẫu khảo sát khả năng khuếch đại.

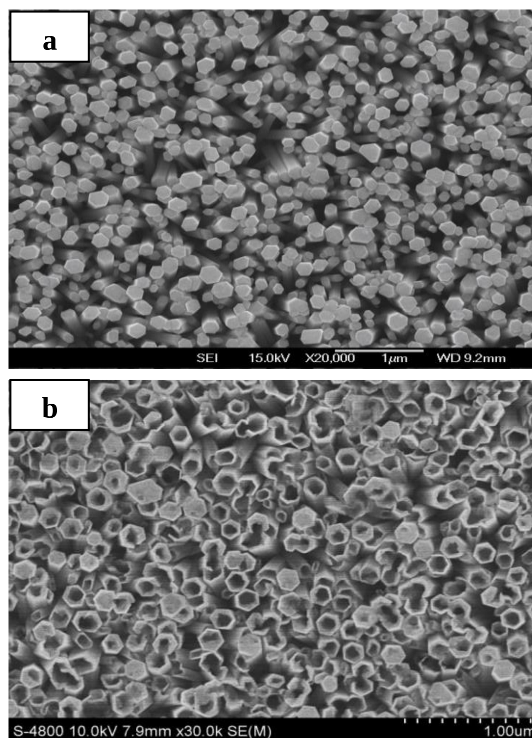
Cấu trúc tinh thể và tính chất quang của ống nano ZnO đính Au được khảo sát qua ảnh chụp SEM, phổ hấp thụ UV-Vis, phổ EDS, giản đồ nhiễu xạ (XRD) và phổ Raman.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phổ hấp thụ của ống nano ZnO trước và sau khi gắn Au trong **Hình 1** cho thấy, bờ hấp thụ của cả hai mẫu tương đương nhau ở bước sóng 400 nm (tương ứng với độ rộng vùng cấm E_g = 3.37eV) đặc trưng cho vật liệu ZnO. Tuy nhiên với mẫu gắn thêm nano Au thì độ hấp thu của nó cao hơn hẳn do khả năng hấp thụ cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano Au.

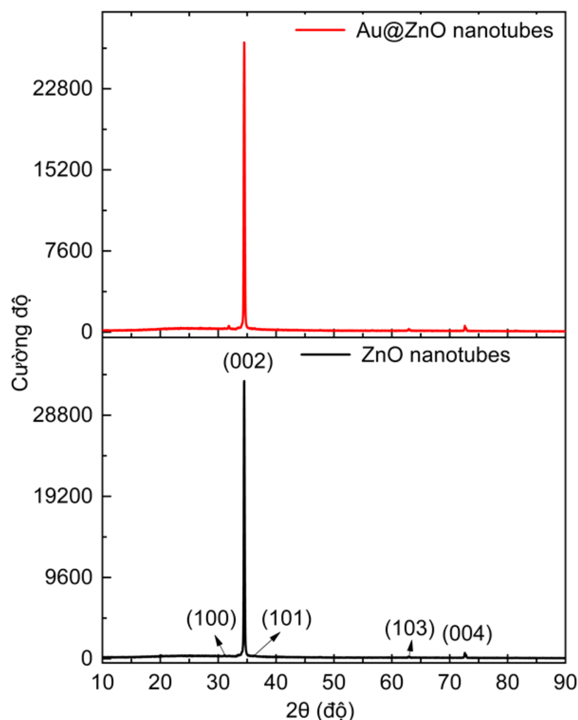


Hình 1: Phổ hấp thụ của ống nano ZnO và ống nano ZnO đính Au.



Hình 2: Ảnh SEM bề mặt của thanh nano ZnO (a) và ống nano ZnO (b).

Hình 2a là ảnh SEM chỉ ra sự tăng trưởng của các thanh nano ZnO. **Hình 2b** là ảnh SEM của các ống nano ZnO được hình thành sau quá trình ăn mòn định hướng từ các thanh nano ZnO trong KCl. Kết quả cho thấy các thanh nano ZnO có tính định hướng cao, vuông góc với mặt đế và thể hiện cấu trúc lục giác và kích thước rất đồng đều. Các ống nano ZnO vẫn giữ được định hướng tốt, hình ảnh ống thể hiện rất rõ, và kích thước đồng đều khoảng 150 nm.



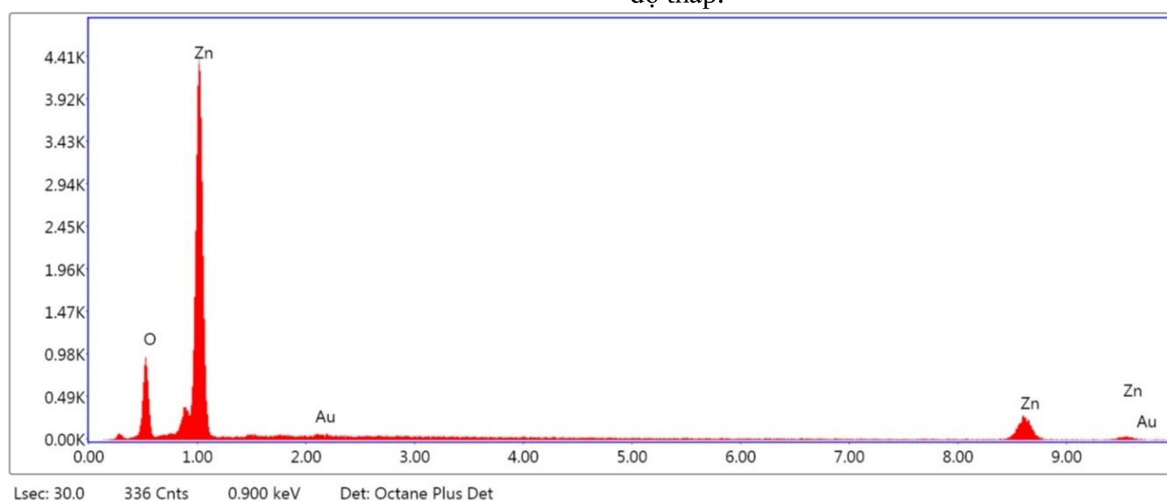
Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu ống nano ZnO và ống nano ZnO đính Au.

Cấu trúc tinh thể của các ống nano được khảo sát tiếp theo qua giãn đồ nhiễu xạ XRD. Kết quả thu được từ **Hình 3** cho thấy sự xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ của ZnO ở các vị trí 31.84°, 34.52°, 36.38°, 62.92° và 72.6° tương ứng với các mặt mạng (100), (002), (101), (103) và (004). Trong đó, cường độ đỉnh nhiễu xạ (002) – tương ứng với trục c cao hơn so với các mặt mạng còn lại cho thấy các ống nano ZnO định hướng ưu tiên theo mặt mạng (002) hơn so với các mặt mạng còn lại.

Bên cạnh đó, tính toán độ bán rộng của đỉnh (002), chúng tôi nhận được 0.171° và 0.194° tương ứng cho ống nano ZnO và ống nano ZnO đính Au. Kết quả này chứng tỏ rằng các ống nano ZnO khi tăng trưởng bằng phương pháp hóa cho chất lượng tinh thể cao. Thêm vào đó, kết quả này còn chỉ ra dưới điều kiện gắn Au, chất lượng của các ống nano ZnO vẫn được đảm bảo.

Tuy nhiên, với mẫu ống nano ZnO đính Au, chúng tôi không quan sát thấy sự hiện diện các mặt mạng của nano Au. Điều này có thể là do nồng độ của các hạt Au còn quá thấp nên phổ XRD chưa ghi nhận được tín hiệu.

Để làm rõ sự tồn tại của các hạt nano Au trong mẫu, chúng tôi tiến hành đo phổ EDS của mẫu ống nano ZnO đính Au. Kết quả trong **Hình 4** chỉ ra sự có mặt của các nguyên tố Zn, O, Au tương ứng % nguyên tử 48.32%, 51.55% và 0.13%. Như vậy, có thể thấy thành phần Au có tồn tại trong mẫu ống nano ZnO đính Au ở nồng độ thấp.

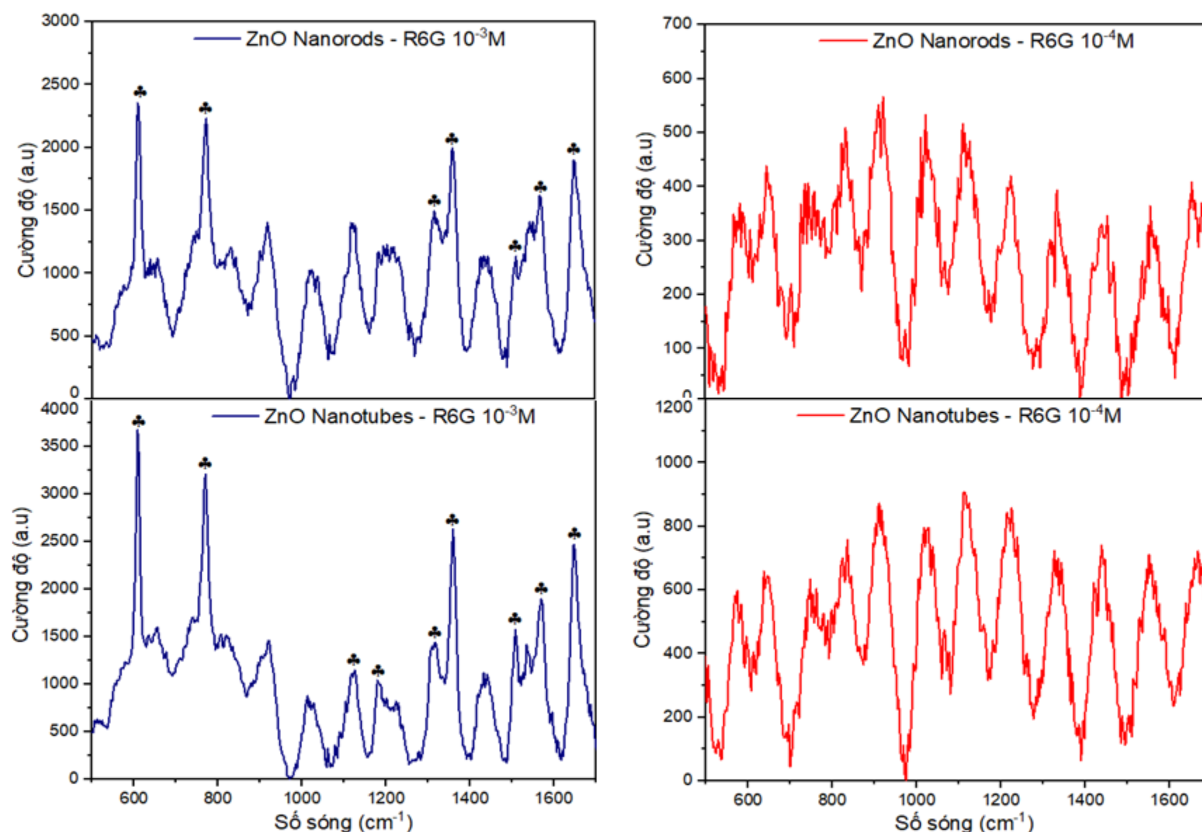


Hình 4: Phổ EDS của mẫu ống nano ZnO đính Au.

Khảo sát hiệu ứng tăng cường Raman

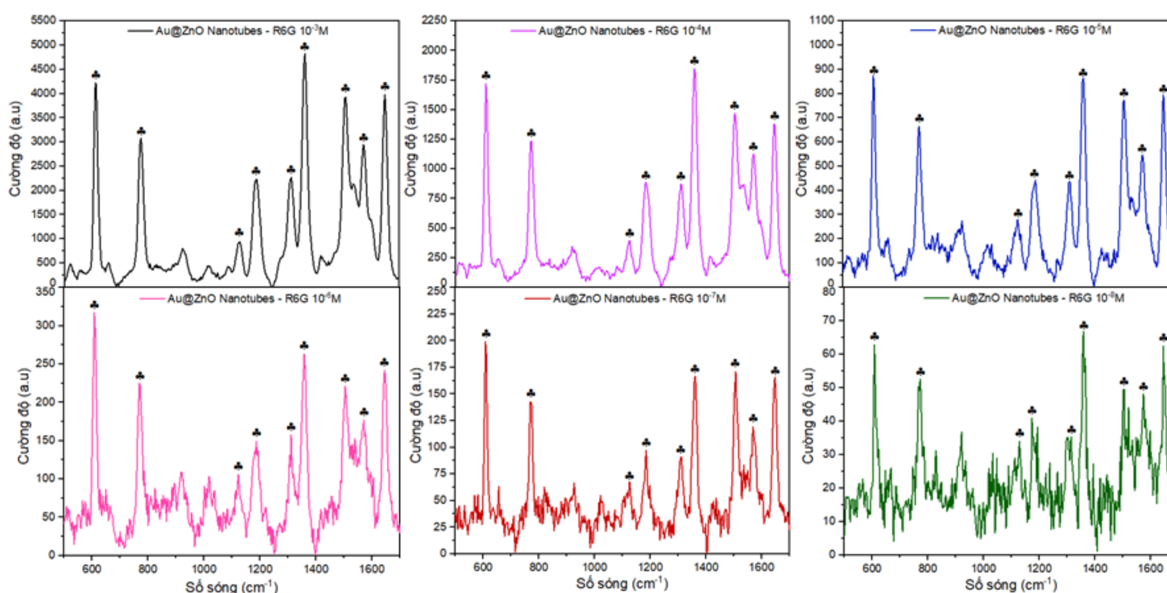
Cuối cùng, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng khuếch đại tín hiệu Rhodamine 6G (R6G) của các đế thanh nano ZnO, ống nano ZnO và ống nano ZnO đính Au thông qua phép đo tán xạ Raman.

Đầu tiên, kết quả từ **Hình 5** cho thấy, với nồng độ 10^{-3}M, mẫu ống nano ZnO cho tín hiệu Raman của R6G được khuếch đại mạnh và đầy đủ đỉnh đặc trưng của R6G hơn so với mẫu thanh nano ZnO. Tuy nhiên khi giảm nồng độ R6G xuống 10^{-4}M thì cả hai cấu trúc ZnO đều không thu được phổ Raman của chất thử R6G.



Hình 5: Phổ Raman của R6G nồng độ 10^{-3}M, 10^{-4}M hấp thụ trên đế thanh nano ZnO và ống nano ZnO.

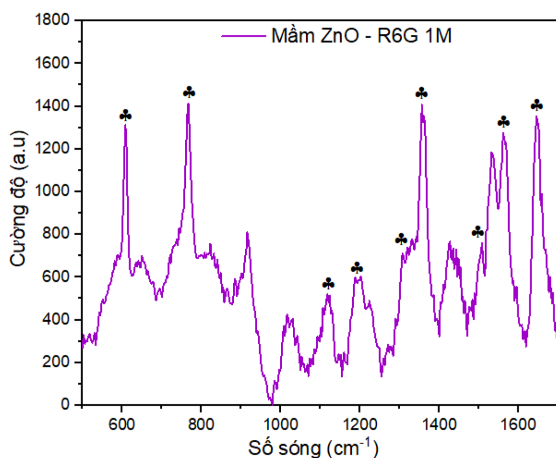
Điều này chứng tỏ là cấu trúc ống nano ZnO có bề mặt hiệu dụng tốt hơn thanh nano ZnO nên nó có thể khuếch đại tín hiệu Raman của R6G tốt hơn. Do vậy, chúng tôi sẽ sử dụng đế ống nano ZnO đính thêm các hạt nano Au để khảo sát khả năng khuếch đại tín hiệu Raman của R6G của cấu trúc ống nano ZnO đính Au và tính toán hệ số tăng cường SERS dựa trên mẫu này.



Hình 6: Phổ Raman của R6G hấp thụ trên đế ống nano ZnO đính Au.

Hình 6 thể hiện phổ Raman của R6G với các nồng độ khác nhau 10^{-3} M, 10^{-4} M, 10^{-5}M, 10^{-6}M, 10^{-7} M, 10^{-8} M trên đế ống nano ZnO đính Au. Ở nồng độ 10^{-3} M, cường độ tín hiệu Raman của R6G trên đế ống nano ZnO đính Au được khuếch đại mạnh hơn so với đế ống nano ZnO. Cường độ tín hiệu Raman này giảm dần khi nồng độ của R6G giảm. Tuy nhiên, chúng tôi vẫn có thể quan sát được tín hiệu Raman của R6G khi nồng độ giảm đến 10^{-8} M. Sự khuếch đại mạnh tín hiệu SERS từ đế ống nano ZnO đính thêm các hạt nano Au có thể được giải thích bởi cơ chế tăng cường điện từ do hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt của các hạt nano Au và cơ chế tăng cường hóa học của ZnO.

Để khảo sát hiệu ứng khuếch đại tín hiệu Raman của R6G trên đế ống nano ZnO đính Au, hệ số tăng cường SERS (EF) được tính toán bằng phương pháp được báo cáo bởi Van Duyne [5].



Hình 7: Phổ Raman của R6G nồng độ 1M hấp thụ trên lớp mầm ZnO.

Hệ số EF được tính toán bởi phương trình:

$$EF = \left(\frac{I_{SERS}}{C_{SERS}}\right)\left(\frac{C_0}{I_0}\right)$$

Trong đó: I_o, C_o là cường độ đỉnh Raman và nồng độ của R6G (1M) được nhỏ trên mầm ZnO **Hình 7**; I_{SERS} và C_{SERS} là cường độ đỉnh Raman và nồng độ của R6G (10^{-8} M) nhỏ trên đế ống nano ZnO đính Au tại vị trí 1363cm^{-1}. Kết quả tính toán cho thấy, hệ số tăng cường SERS đạt $5x10^6$.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo thành công đế SERS ống nano ZnO đính Au ứng dụng trong việc khuếch đại tín hiệu Raman của Rhodamine 6G ở nồng độ thấp. Kết quả đạt được cho thấy, mẫu ống nano ZnO đính Au cho tín hiệu tán xạ Raman tốt hơn so với mẫu ống nano ZnO. Qua đó cho thấy, các hạt nano Au đã gắn kết tốt trên ống nano ZnO và hỗ trợ trong khuếch đại tín hiệu Raman của các đế SERS.

Bên cạnh đó, tín hiệu Raman thu được của đế SERS trong khuếch đại R6G lên đến bậc > 10^6. Thêm vào đó, chất lượng tinh thể và tính chất quang của các đế cũng được đảm bảo. Trong thời gian tới, nhóm chúng tôi sẽ hướng khảo sát hiệu ứng khuếch đại tín hiệu của các đế SERS này trong việc nhận diện các thuốc bảo vệ thực vật.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài khoa học và công nghệ độc lập cấp Quốc gia 2019, mã số: ĐTĐL.CN-04/19.

Tài liệu tham khảo

1. S. Rahim, S. Khalid, M. I. Bhanger, M. R. Shah, M.I.Malik, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol.259, 878–887 (2018).

2. S. Q. Zhu, T. Zhang, X. L . Guo and X. Y. Zhang, Nanoscale Research Letters, Nanoscale Research Letters, 9:114 (2014).

3. M. Y. Soomro, I. Hussain, N. Bano, Jun Lu, L. Hultman, O. Nur, and M.Willander, Journal of Nanotechnology, Vol. 2012.

4. D. Chu, Y. Masuda, T. Ohji, and K. Kato, Journal of the American Ceramic Society, Vol.93, No.3, 887-893 (2010).

5. R. P. Van Duyne, J. C. Hulteen, and D. A.Treichel, The Journal of Chemical Physics, Vol.99, No.3, 2101-2115 (1993).

6. J.Yang, Y.Lin , Y. Meng, Y.Liu, Ceramics International, Vol. 38, No. 6, 4555-4559 (2012).

7. D. Chu, Y. Masuda, T. Ohji, and K. Kato, The American Ceramic Society, Vol.93, No.3, 887–893 (2010).

KHẢO SÁT TÍNH CHẤT XÚC TÁC QUANG CỦA TỔ HỢP NANO TITAN OXIT VÀ GRAPHENE

Nguyễn Xuân Sáng*, Phan Tấn Đạt, Võ Chí Hào, Võ Quang Mai

Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh.

*Email: sang_nguyen_xuan@yahoo.com

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu ống nano TiO_2 (TNT) lai hóa với graphene điện hóa (GrEC) bằng phương pháp thủy nhiệt một bước ở nhiệt độ 135°C trong 24 giờ. Vật liệu lai hóa TNT@GrEC cho thấy các dây TiO_2 đã mọc lên trên các màng GrEC thông qua hình ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM). Cấu trúc tinh thể đã được nghiên cứu thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X. Giản đồ XRD của vật liệu TNT cho thấy có sự xuất hiện các đỉnh đặc trưng của TNT. Bên cạnh đó, XRD của vật liệu TNT@GrEC có sự xuất hiện đỉnh đặc trưng cho graphene (002). Khả năng xúc tác quang của vật liệu lai hóa TNT@GrEC vượt trội hơn TNT thuần. Phổ phát xạ huỳnh quang (PL) cho thấy sự giảm cường độ phát xạ của vật liệu lai hóa TNT@GrEC so với vật liệu TNT thuần.

Từ khóa: Ống nano TiO_2, graphene, thủy nhiệt, xúc tác quang.

GIỚI THIỆU

Gần đây TiO_2 được sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới vì tính chất xúc tác quang [1-2], diện tích bề mặt lớn, khả năng hấp phụ bề mặt tốt [3]. TNT đã được nghiên cứu và chế tạo bằng các phương pháp khác nhau như thủy nhiệt, sol-gel và thủy nhiệt, sol-gel [4-6]… TNT đã được ứng dụng trong việc xử lý chất màu hữu cơ thông qua cơ chế hấp phụ và xúc tác quang [7]. Tuy nhiên, trong quá trình xúc tác quang do thời gian sống của điện tử ngắn không đủ thời gian để điện tử và lỗ trống phản ứng với các chất hữu cơ [8]. Đồng thời, giá trị vùng cấm lớn nên cần có nguồn ánh sáng có năng lượng cao để kích thích điện tử có thể di chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn. Điều này làm hạn chế đến hiệu quả xúc tác quang. Để khắc phục những hạn chế của TNT thuần, nhiều nghiên cứu cải thiện khả năng xúc tác quang của TNT như pha tạp kim loại [9], phi kim [10] và ghép với chất bán dẫn khác [11]. Ngoài ra, TNT còn được lai hóa với graphene là một hướng cải thiện mới mà hiện nay các nhà khoa học đang quan tâm [7-8]. Graphene được chế tạo lần đầu tiên bởi hai nhà khoa học Andre Geim và Konstantin Novoselov (Đại học Manchester, Anh) bằng phương pháp bóc tách (scoth tape), năm 2010 giải Nobel Vật lý đã được trao cho hai nhà khoa học [12].

Trong bài báo này, chúng tôi chế tạo vật liệu tổng hợp trên cơ sở đính TNT trên các màng graphene điện hóa (GrEC) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Cấu trúc pha và tinh thể được phân tích dựa trên kết quả giản đồ của máy nhiễu xạ tia X D8 Advance 5005 X-ray với bức xạ CuK_λ (λ = 0.154064 nm) (BRUKER), các đặc tính hình thái thông qua ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM). Các tính chất hấp phụ và quang xúc tác được ghi lại bởi máy quang phổ UV-Vis UV 1800 (Shimadzu) với phép đo sự suy giảm màu của methylene xanh.

THỰC NGHIỆM

Hóa chất dụng cụ thiết bị

Hóa chất: Bột thương mại TiO_2 (Degussa P25, Merck), natri hidroxit (NaOH, Merck), graphene điện hóa (Nam Úc), axit clohidric (HCl, Trung Quốc, 37%), methylene xanh (JHD Fine Chemicals, Trung Quốc, 99%), nước cất.

Dụng cụ: Các dụng cụ chuẩn như cốc, muỗng, cá từ, pipet, ống đong, ống nhỏ giọt, cuvet, ống ly tâm. Dụng cụ được rửa sạch bằng xà phòng, tráng nước cất. Các dụng cụ được làm từ nhựa thì được tráng qua bằng ethanol, các dụng cụ còn lại thì tráng aceton. Sau đó, đem sấy khô các dụng cụ.

Thiết bị: cân điện tử, máy sấy, tủ sấy, tủ hút, máy ly tâm, bình teflon, máy đo UV-vis UV1800 (Shimadzu).

Tổng hợp ống nano TiO_2 (TNT) bằng phương pháp thủy nhiệt

TNT được tổng hợp trong bình teflon (100 ml)

được bao bọc bởi lớp thép (bình thủy nhiệt) trong thời gian 24 giờ với nhiệt độ 135^{o}C. Đầu tiên, cân 34g NaOH và hòa tan với 78ml nước cất bằng máy khuấy từ trong vòng 15 phút. Tiếp theo, cho 0.84g TiO_2 vào dung dịch, tiếp tục khuấy trong 10 phút. Dung dịch thu được ở trên được cho vào bình thủy nhiệt và đưa vào tủ sấy tiến hành quá trình thủy nhiệt. Sản phẩm thu được sau quá trình thủy nhiệt được cho thêm vào dung dịch axit HCl cho đến khi pH 4. Sau đó lọc rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH 7. Cuối cùng, đưa mẫu vào tủ sấy với nhiệt độ 100^{o}C cho đến khi mẫu bột được khô hoàn toàn.

Tổng hợp vật liệu lai hóa ống nano TiO_2 và Graphene EC (TNT@GrEC) bằng phương pháp thủy nhiệt

Tương tự như quá trình tổng hợp TNT, TNT@GrEC được tổng hợp trong bình thủy nhiệt trong thời gian 24 giờ với nhiệt độ 135^{o}C. GrEC với lượng thích hợp sẽ được thêm vào trước khi đưa vào bình thủy nhiệt.

Phương pháp khảo sát hấp phụ và xúc tác quang

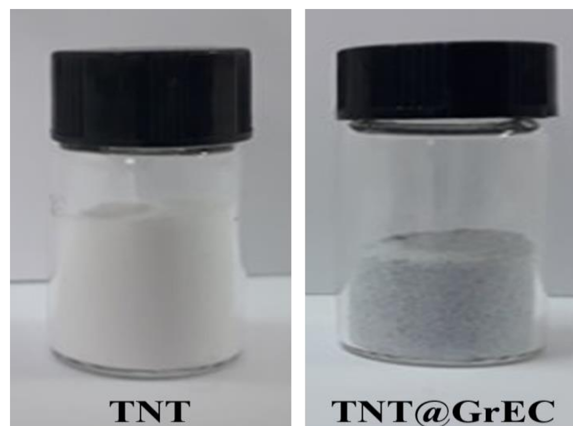
Pha dung dịch MB (methylene xanh) với nồng độ C= 25.10^{-6} (mol/lít) trong bình định mức để trong buồng tối. Lấy 250 ml dung dịch MB vào cốc, khuấy trên máy khuấy từ trong buồng tối. Cho 0.01 g vật liệu vào dung dịch MB đang khuấy, bắt đầu tính thời gian hấp phụ. Quá trình hấp phụ trong buồng tối được khảo sát với khoảng 120 phút. Khoảng cách thời gian khảo sát lần lượt: 3, 6, 9, 12, 15, 30, 60, 90, 120 phút. Mỗi lần khảo sát lấy 10 ml dung dịch MB bằng pipet cho vào cuvet đem ly tâm trong điều kiện tốc độ quay là 4000 vòng/phút với thời gian 10 phút. Sau đó đo độ hấp phụ của mẫu ở khoảng bước sóng 400-800nm bằng máy đo quang UV 1800. Ngay sau khi quá trình hấp phụ hoàn thành, chúng tôi bắt đầu khảo sát khả năng xúc tác quang của vật liệu dưới ánh sáng mặt trời trực tiếp. Quá trình xúc tác quang dưới ánh sáng mặt trời được khảo sát trong 135 phút. Khoảng cách thời gian khảo sát lần lượt: 5, 10, 15, 30, 45, 75, 105, 135 phút. Hiệu quả phân hủy của MB có thể được tính toán đơn giản như sau:

$$H(\%) = (1 - C/C_0) \times 100$$

Với C_0 là giá trị hấp phụ MB ban đầu của mỗi quá trình, C là giá trị hấp phụ MB theo thời gian tại mỗi lần đo trong quá trình.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh chụp

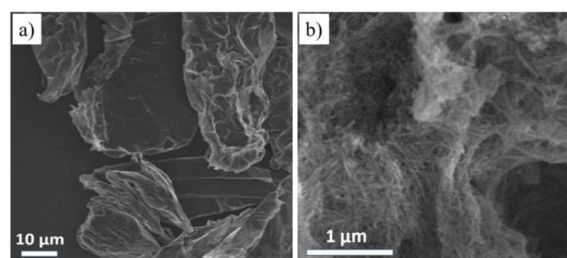


Hình 1: Ảnh chụp TNT và TNT@GrEC.

Hình 1 thể hiện ảnh chụp màu sắc của các vật liệu. Qua quan sát ta có thể nhận thấy vật liệu TNT có màu trắng dạng bột. Sau khi vật liệu TNT lai hóa với GrEC thì vật liệu có màu xám và màu sắc của vật liệu tối dần tỉ lệ với khối lượng GrEC được lai hóa với TNT. Điều này cho thấy có sự tồn tại GrEC trong vật liệu.

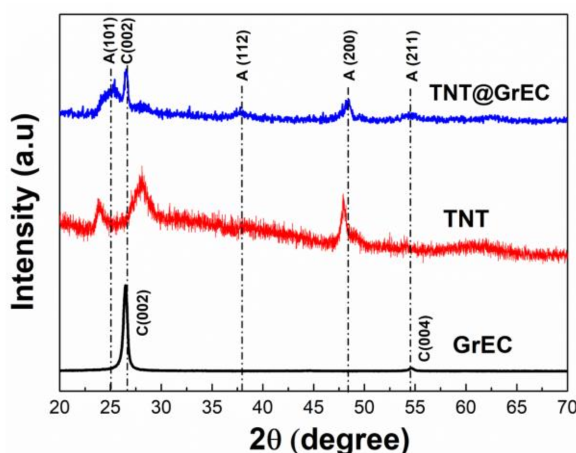
Ảnh SEM

Hình 2 thể hiện ảnh từ kính hiển vi điện tử quét (SEM) của vật liệu GrEC và TNT@GrEC. Qua hình 2.a, cho thấy các tấm GrEC. Hình 2.b cho thấy đã hình thành các dây TiO_2 trên các tấm GrEC, các dây TiO_2 này đã được phân bố đều lên màng GrEC. Sự hình thành tiếp xúc dị thể giữa các dây TiO_2 sẽ giúp cho các điện tử kích từ TiO_2 sẽ được di chuyển sang tấm GrEC. Điều này sẽ giúp làm giảm tỉ lệ tái hợp, tăng thời gian sống của các cặp điện tử-lỗ trống, nâng cao khả năng xúc tác quang của TiO_2 khi được lai hóa với GrEC.



Hình 2: Ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) của GrEC và vật liệu TNT@GrEC.

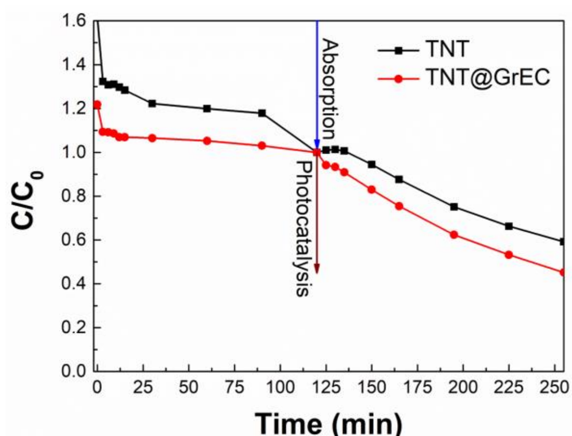
Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)



Hình 3: Giản đồ XRD của vật liệu GrEC, TNT và TNT@GrEC.

Hình 3 thể hiện giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu GrEC, TNT, TNT@GrEC. Giản đồ XRD của GrEC với các đỉnh ở 26.16^o, 54.27^o tương ứng cho (002) và (004) đặc trưng của carbon graphite [13]. Giản đồ XRD của TNT xuất hiện đỉnh tại các vị trí 23.91^o, 27.96^o, 48.03^o tương ứng với bộ đỉnh của TNT [14]. Giản đồ XRD của vật liệu TNT@GrEC cho thấy các đỉnh đặc trưng của TNT suy giảm, chỉ giữ lại đỉnh tại vị trí 27.96^o. Bên cạnh đó giản đồ XRD của vật liệu TNT@GrEC xuất hiện các đỉnh tại vị trí 25.3^o, 38.2^o, 48.3^o, 54.4^o lần lượt đặc trưng cho các mặt mạng (101), (112), (200), (211) của pha anatase [15]. Ngoài ra, đỉnh đặc trưng của GrEC vẫn được giữ lại đối với vật liệu TNT@GrEC. Điều đól, chỉ ra rằng cấu trúc tinh thể của TNT đã có ảnh hưởng đáng kể khi tổng hợp trên các tấm GrEC.

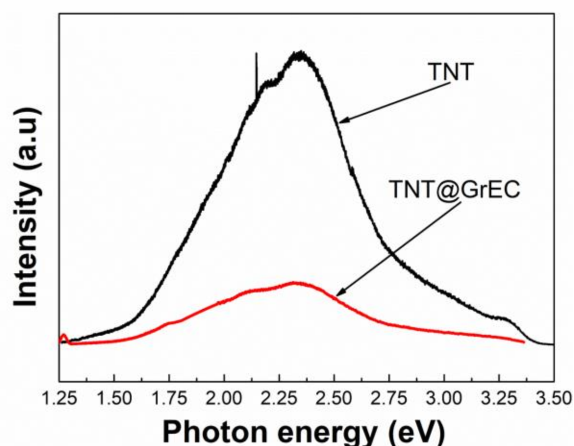
Khả năng hấp phụ và xúc tác quang



Hình 4: Thể hiện khả năng hấp phụ, xúc tác quang của TNT và TNT@GrEC.

Hình 4 thể hiện khả năng hấp phụ, xúc tác quang của vật liệu TNT và TNT@GrEC. Qua quá trình khảo sát hấp phụ cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu TNT vượt trội hơn so với TNT@GrEC. Cụ thể trong 3 phút đầu tiên, hiệu quả hấp phụ của TNT đạt 18%, còn đối với vật liệu TNT@GrEC đạt được 11%. Trong suốt 120 phút quá trình hấp phụ, hiệu quả hấp phụ của TNT đạt được 28%, đối TNT@GrEC là 14%. Quá trình xúc tác quang được tiến hành sau khi kết thúc quá trình hấp phụ trong buồng tối. Vật liệu lai hóa TNT@GrEC đã cho thấy khả năng vượt trội hơn vật liệu TNT thuần trong quá trình xúc tác quang. Cụ thể trong 30 phút đầu dưới ánh sáng mặt trời khả năng xúc tác quang của TNT đạt 6% và TNT@GrEC đạt 18%. Trong suốt quá trình xúc tác quang, TNT@GrEC (55%) vẫn cho thấy đạt hiệu suất cao hơn TNT (41%). Như vậy, khi TNT lai hóa với GrEC đã ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của TNT. Tuy nhiên, khả năng xúc tác quang của vật liệu lai hóa TNT@GrEC lại cho thấy hiệu quả vượt trội so với TNT thuần. Điều đó cho thấy khi lai hóa TNT với GrEC đã cải thiện được khả năng xúc tác quang của vật liệu TNT.

Phổ huỳnh quang (PL)



Hình 5: Cường độ chuẩn hóa của phổ huỳnh quang TNT và TNT@GrEC.

Hình 5 thể hiện cường độ chuẩn hóa của phổ phát xạ huỳnh quang TNT và TNT@GrEC. Trong hình cho thấy đã thu được dãy năng lượng từ 1.50 eV đến 3.25 eV (800-400 nm). Ta có thể thấy cường độ năng lượng của TNT lớn hơn so với vật liệu TNT được lai hóa với GrEC. Điều đó đã cho thấy tỉ lệ tái hợp của vật liệu TNT sẽ nhanh hơn tỉ lệ tái hợp vật liệu lai hóa TNT@GrEC. Các cặp điện tử - lỗ trống trong vật liệu lai hóa TNT@GrEC có xu hướng tái hợp

chậm hơn so với vật liệu chưa lai hóa TNT. Cụ thể phổ PL cho thấy cường độ PL của vật liệu tổ hợp giảm so với TNT, hay có nghĩa thời gian sống của hạt tải sẽ tăng trong TNT@GrEC. Điều này là nguyên nhân tăng cường khả năng xúc tác quang của vật liệu tổ hợp. Dạng phổ PL tương tự nhau của cả hai loại vật liệu cho thấy sự tương đồng nhau về các tâm phát xạ (khuyết tật) có trong hai vật liệu.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu lai hóa TNT@GrEC bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản. Cấu trúc tinh thể của TNT bị ảnh hưởng khi lai hóa với GrEC đã biểu hiện thông qua giản đồ XRD. Cơ chế xúc tác quang được làm rõ thông qua phổ phát xạ huỳnh quang (PL), với sự giảm cường độ năng lượng của vật liệu TNT khi được lai hóa với GrEC đã cho thấy các cặp điện tử - lỗ trống của vật liệu TNT@GrEC có thời gian sống lâu hơn. Khả năng xúc tác quang của vật liệu TNT@GrEC (55%) vượt trội hơn vật liệu TNT (41%).

Tài liệu tham khảo

1. C. Dette *et al.*, *Nano Lett.* **14** 6533–6538 (2014).

2. A. Ibhadon and P. Fitzpatrick, *Catalysts* **3** 189–218 (2013).

3. C. L. Wong, Y. N. Tan, and A. R. Mohamed, *J. Environ. Manage.* **92** 1669–1680 (2011).

4. D. V. Bavykin, S. N. Gordeev, A. V. Moskalenko, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, *J. Phys. Chem. B*, **109** 8565–8569 (2005).

5. G. Restrepo, S. Valencia, and J. M. Marin, *The Open Materials Science Journal* **4** 9–14 (2010).

6. F. Hanini, A. Bouabellou, and Y. Bouachiba, *IOSR Journal of Engineering* **3** 21–28 (2013).

7. N. X. Sang, P. T. L. Huong, T. T. M. Thy, P. T. Dat, V. C. Minh, and N. H. Tho, *Superlattices Microstruct.* **121** 9–15 (2018).

8. H. Dang, X. Dong, Y. Dong, and J. Huang, *Int. J. Hydrogen Energy* **38** 9178–9185 (2013).

9. H. An *et al.*, *Catal. Commun.* **11** 175–179 (2009).

10. B. K. Vijayan, N. M. Dimitrijevic, D. Finkelstein-Shapiro, J. Wu, and K. A. Gray, *ACS Catal.* **2** 223–229 (2012).

11. C. Li, J. Yuan, B. Han, L. Jiang, and W. Shangguan, *Int. J. Hydrogen Energy* **35** 7073–7079 (2010).

12. K. S. Novoselov *et al.*, *Science, New Series Gene Expression: Genes in Action* **306** 666–669 (2004).

13. A. C. Ferrari *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **97** 1–4 (2006).

14. T. Kubo and A. Nakahira, *J. Phys. Chem. C* **112** 1658–1662 (2008).

15. P. T. Dat, V. C. Minh, T. T. M. Thy, L. T. L. Anh, N. X. Sang, *Mater. Res. Express* **6** 105054 (2019)

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ủ ĐẾN KHẢ NĂNG QUANG XÚC TÁC CỦA ỐNG NANO TiO_2

Võ Cao Minh[1], Nguyễn Xuân Sáng[2]*

[1]Khoa Khoa học Môi trường, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh;
[2]Khoa Điện tử Viễn thông, Trường Đại học Sài Gòn, 273 An Dương Vương, P3, Q5, Tp. Hồ Chí Minh.

*Email: sang_nguyen_xuan@yahoo.com

Tóm tắt:

Trong báo cáo này, chúng tôi đã chế tạo thành công ống nano TiO_2 (TNT) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và nghiên cứu quá trình ủ nhiệt TNT đến tính chất quang do tạo tiếp xúc đồng thể giữa các tinh thể nano khác nhau. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) cho thấy sự phân bố đồng đều về kích thước của TNT với đường kính ~ 8 nm và đối với mẫu ủ nhiệt ở 400°C (TNT400) xuất hiện đồng thời dạng ống và dạng hạt nano Cấu trúc ống của TNT và sự chuyển thành pha anatase trong mẫu ủ nhiệt TNT400 được phân tích thông qua giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ Raman. Bên cạnh đó, khả năng quang xúc tác phân hủy hợp chất màu hữu cơ methylene blue cũng được khảo sát. Kết quả cho thấy vật liệu TNT400 đạt hiệu quả quang xúc tác tốt hơn vật liệu TNT. Cơ chế tăng cường khả năng quang xúc tác cũng được giải thích thông qua phổ phản xạ rắn (DRS) và phổ huỳnh quang (PL).

Từ khóa*:* Ống nano TiO_2, thủy nhiệt, ủ nhiệt, tiếp xúc đồng thể, quang xúc tác.

GIỚI THIỆU

Ống nano TiO_2 (TNT) đã thu hút sự quan tâm lớn từ các nhà khoa học trên toàn thế giới trong những năm gần đây do tính chất hình thái tuyệt vời của nó với diện tích bề mặt lớn và những ứng dụng trong lĩnh vực quang xúc tác [1, 2]. Có nhiều phương pháp để chế tạo TNT với kích thước đường kính khác nhau như phương pháp điện hóa [3], phương pháp electronspin [4] (đường kính ~ 100nm, chiều dài hàng chục micromet) và phương pháp thủy nhiệt [5] (đường kính ~ 10nm, chiều dài hàng trăm nanomet). Cơ chế hình thành tinh thể TNT trong quá trình thủy nhiệt được nghiên cứu thông qua nhiệt độ thủy nhiệt và tác động của việc lọc rửa bằng axit hydrochloric đến sự hình thành ống [6, 7]. Tuy nhiên, tính ổn định nhiệt của TNT, sự thay đổi cấu trúc tinh thể và khả năng quang xúc tác của vật liệu TNT ủ nhiệt vẫn chưa nhận được nhiều sự quan tâm. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung phân tích về cấu trúc tinh thể, hình thái, khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và các khuyết tật cũng như tỉ lệ tái hợp điện tử-lỗ trống của vật liệu ống nano TiO_2 (TNT) và vật liệu ủ nhiệt ở 400 °C trong không khí (TNT400). Ngoài ra, cũng tiến hành khảo sát khả năng quang xúc tác dưới điều kiện chiếu sáng tự nhiên của Mặt trời. Từ đó, giải thích cơ chế quang xúc tác của các vật liệu trên. Các phép phân tích được sử dụng bao gồm: ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), phổ Raman, phổ phản xạ rắn (DRS) và phổ huỳnh quang (PL).

THỰC NGHIỆM

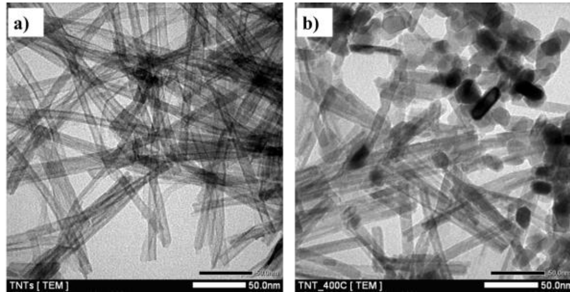
Quá trình tổng hợp thủy nhiệt TNT được thực hiện tương tự như các nghiên cứu trước đây [8]. Đầu tiên, bột TiO_2 thương mại hòa tan trong dung dịch NaOH và đưa vào bình Teflon để tổng hợp thủy nhiệt ở 135°C trong 24 giờ. Tiếp theo, sản phẩm thủy nhiệt trên được lọc rửa bằng dung dịch HCl pha loãng (0.1 M) và ngâm trong 30 phút, sau đó rửa lại bằng nước cất nhiều lần cho đến pH=7. Cuối cùng, tiến hành sấy mẫu trong tủ sấy ở 100°C cho đến khi thu được bột trắng khô hoàn toàn. Dựa trên các nghiên cứu trước về ảnh hưởng của nhiệt độ ủ nhiệt đến hình thái, cấu trúc và khả năng quang xúc tác của ống nano TiO_2 [9, 10], đặc biệt là sự hình thành cấu trúc đồng thể khi ủ nhiệt với nhiệt độ ủ thích hợp. Do đó, chúng tôi tiến hành ủ nhiệt mẫu trong môi trường không khí bằng tủ nung (Nabertherm) ở nhiệt độ 400°C (TNT400) trong 4 giờ với mong muốn tạo ra cấu trúc đồng thể.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

Hình 1 cho thấy hình ảnh TEM của TNT và TNT400. Hình 1a, chứng minh chế tạo thành công ống nano (TNT) có kích thước đồng nhất

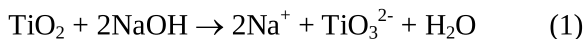
với đường kính ~8nm và chiều dài vài trăm nanomet. Hình 1b, ảnh TEM của vật liệu TNT400, xuất hiện đồng thời dạng ống nano và hạt nano. Với nhiệt độ ủ thấp các ống nano sẽ dễ dàng bị phá vỡ thành các hạt nano. Các hạt phân bố khá đồng đều với kích thước 10-12nm, lớn hơn đường kính ống.



Hình 1: Ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của a) TNT, b) TNT400.

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD)

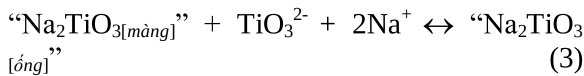
Hình 2 cho thấy giản đồ XRD của TiO_2 thương mại, TNT và TNT400. TiO_2 thương mại có cấu trúc anatase với góc 2θ xuất hiện tại các vị trí: 25.12^o, 36.74^o, 37.59^o, 38.34^o, 47.89^o, 53.68^o, 54.80^o, 62.55^o, 68.62^o lần lượt tương ứng với các mặt mạng: (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204) và (116) (ICPDS-84-1286). Ngoài ra, vẫn có xuất hiện một đỉnh nhỏ pha rutile tại vị trí 27.17^o tương ứng với mặt mạng (110). Trong quá trình thủy nhiệt, đầu tiên các hạt TiO_2 thương mại hình thành màng, sau đó các màng này sẽ cuộn lại để hình thành cấu trúc ống [7, 11]. Quá trình này được thể hiện qua các phương trình sau:



$$TiO_2 + 2NaOH \rightarrow 2Na^+ + TiO_3^{2-} + H_2O \quad (1)$$

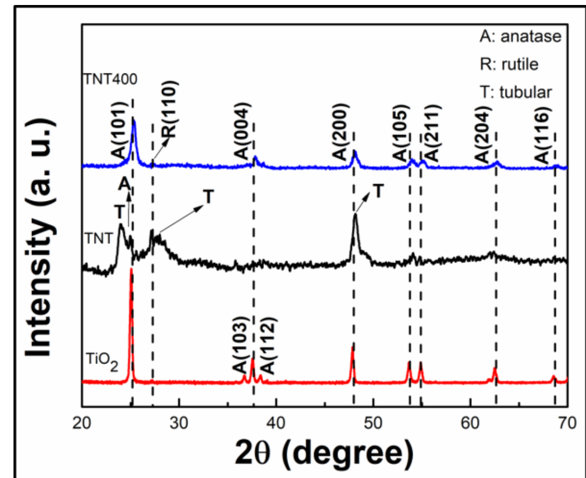


$$2Na^+ + TiO_3^{2-} \leftrightarrow \text{“}Na_2TiO_{3\,[màng]}\text{”} \quad (2)$$



$$\text{“}Na_2TiO_{3[màng]}\text{”} + TiO_3^{2-} + 2Na^+ \leftrightarrow \text{“}Na_2TiO_{3\,[ống]}\text{”} \quad (3)$$

Đối với mẫu TNT xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ tại các vị trí 24.02^o, 27.98^o và 48.13^o có thể là cấu trúc tinh thể của $H_2Ti_3O_7$ [12] và $Na_2Ti_2O_4(OH)_2$ trong quá trình thủy nhiệt. Trong một nghiên cứu cho thấy, sau khi kết thúc quá trình thủy nhiệt, vật liệu TNT được rửa bằng dung dịch HCl (0.1 M) đã hình thành cấu trúc $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ [13]. Do đó, thành phần chính xác của TNT vẫn còn đang được tranh luận, quá trình hình thành TNT đã được thảo luận ở một số nghiên cứu khác [11]. Khi ủ nhiệt ở 400^{o}C thì vật liệu TNT400 xuất hiện cấu trúc anatase tương tự với cấu trúc của TiO_2 thương mại và góc 2θ xuất hiện tại các vị trí ở 25.29^o, 37.76^o, 47.95^o, 53.69^o, 54.98^o, 62.55^o và 68.85^o tương ứng với các mặt mạng (101), (004), (200), (105), (211), (204) và (116) (JCPDS-84-1286). Bên cạnh đó, đối với mẫu TNT và TNT400, vẫn có hiện diện đỉnh nhỏ của pha rutile tại vị trí 27.17^o, đỉnh này có nguồn gốc từ TiO_2 thương mại. Như vậy, nhiệt độ ủ đã ảnh hưởng đến hình thái bề mặt cũng như cấu trúc tinh thể của vật liệu TNT.

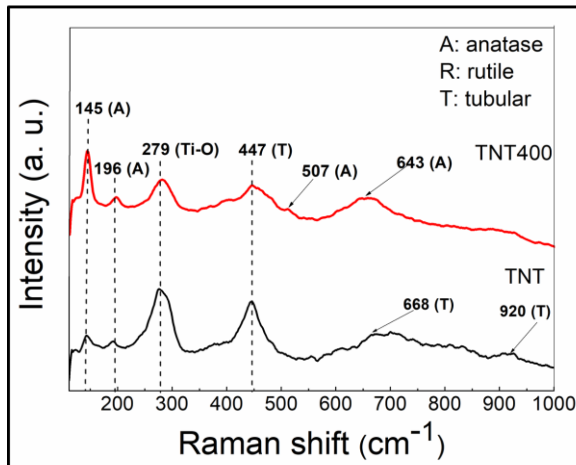


Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của TiO_2 thương mại, TNT và TNT400.

Phổ Raman

Hình 3 thể hiện phổ Raman của TNT và TNT400. Mẫu TNT và TNT400 xuất hiện các đỉnh dao động của pha anatase, với chế độ E_g tại: 145, 196 và 643 cm^{-1}, và chế độ A_{1g} tại 507 cm^{-1} [1]. Ngoài ra, hai vật liệu đều có sự hiện diện của đỉnh tại vị trí 447 cm^{-1}. Theo các công trình trước nghiên cứu trước đây, đã chỉ ra rằng chế độ hoạt động ở 447 cm^{-1} thuộc về pha rutile (E_g). Tuy nhiên, đỉnh này phải cùng xuất hiện với tối thiểu một trong các đỉnh dao động khác, chẳng hạn như 144 cm^{-1} (B_{1g}), 612 cm^{-1} (A_{1g}) và 827 cm^{-1} (B_{2g}) [14, 15]. Do đó, chế độ hoạt động tại vị trí 447 cm^{-1}, kết hợp với các chế độ khác: 279, 688 và 920 cm^{-1} trong mẫu TNT thuộc về cấu trúc ống nano [16, 17], không phải dao động của pha rutile gây ra. Đỉnh dao động ở 279 cm^{-1} là do liên kết Ti-O trong hợp chất sodium titanate với cấu trúc lớp [1, 14]. Cường độ đỉnh này giảm trong TNT400, có thể là do một phần các ống nano đã bị phá hủy và biến thành các hạt khi ủ ở nhiệt độ 400^{o}C. Ngoài ra, hai đỉnh tại 447 và 668 cm^{-1} có nguồn gốc từ liên kết Ti-O-Ti và đỉnh tại 920 cm^{-1} liên quan đến liên kết Ti-O-Na [18]. Do đó, kết hợp với kết quả XRD, có

thể kết luận rằng khi ủ nhiệt ở 400°C diễn ra quá trình chuyển đổi từ cấu trúc ống sang anatase, tuy nhiên vẫn còn sự hiện diện của cấu trúc ống trong vật liệu ủ nhiệt (TNT400).

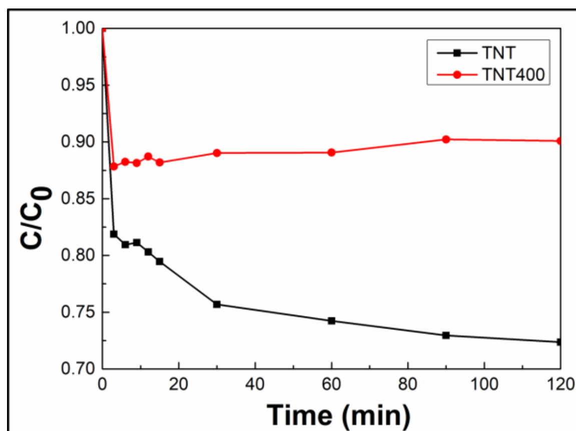


Hình 3: Phổ Raman của TNT và TNT400.

Khả năng hấp phụ và quang xúc tác

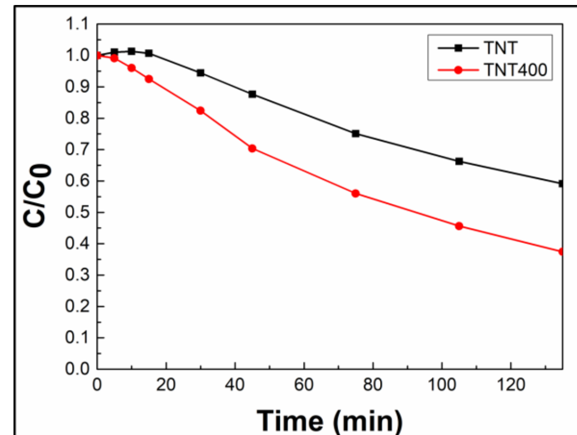
Chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ (120 phút trong buồng tối) và quang xúc tác (135 phút dưới ánh sáng mặt trời) của vật liệu TNT và TNT400 trên dung dịch màu hữu cơ methylene blue (MB) với thể tích 250 ml và nồng độ 25 ppm. Khối lượng vật liệu khảo sát là 0.01 g.

Hình 4 thể hiện khả năng hấp phụ của vật liệu TNT và TNT400. Qua quá trình khảo sát hấp phụ cho thấy khả năng hấp phụ của vật liệu TNT vượt trội hơn so với TNT400. Cụ thể, trong 120 phút của quá trình hấp phụ, TNT đạt hiệu suất là 28% và đối với TNT400 là 10%.



Hình 4: Khả năng hấp phụ của vật liệu TNT và TNT400.

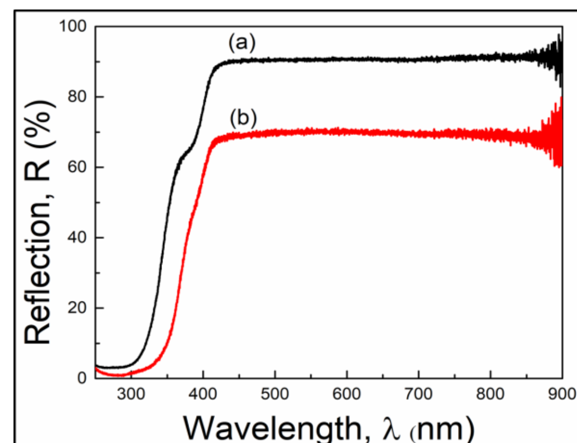
Ngay sau khi quá trình hấp phụ bão hòa, chúng tôi tiến hành khảo sát khả năng quang xúc tác. Hình 5, thể hiện khả năng quang xúc tác của vật liệu TNT và TNT400. Trong 30 phút đầu khảo sát, khả năng quang xúc tác của vật liệu TNT400 vượt trội hơn so với TNT. Cụ thể hiệu quả quang xúc tác của vật liệu TNT400 đạt 18%, đối với vật liệu TNT đạt 6%. Trong 135 phút của quá trình quang xúc tác, cho thấy TNT400 (63%) vẫn đạt hiệu suất cao hơn TNT (41%).



Hình 5: Khả năng quang xúc tác của vật liệu TNT và TNT400.

Phổ phản xạ rắn (DRS)

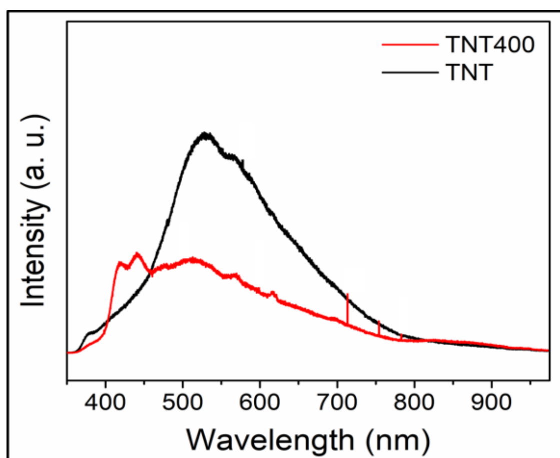
Hình 6 cho thấy phổ tán xạ rắn (DRS) của TNT bvà TNT400. Qua kết quả có thể thấy, vật liệu TNT400 có sự dịch chuyển sang vùng ánh sáng có bước sóng dài hơn (red-shift) và khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy của vật liệu TNT400 tốt hơn vật liệu TNT. Do đó, giúp tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu khi ủ nhiệt (TNT400) ở vùng ánh sáng nhìn thấy.



Hình 6: Phổ phản xạ rắn (DRS) của vật liệu (a) TNT và (b) TNT400.

Phổ huỳnh quang (PL)

Hình 7, cho thấy cường độ chuẩn hóa của các mẫu TNT và TNT400. Nhìn chung, cường độ phát xạ của TNT400 thấp hơn so với TNT, từ đó chứng minh rằng tỷ lệ tái hợp của điện tử-lỗ trống trong vật liệu TNT400 thấp hơn so với TNT. Ngoài ra, cả hai vật liệu đều xuất hiện phát xạ ở khoảng 530 nm (phát xạ lục) là do sự tái hợp của bẫy lỗ và electron kích thích trong vùng dẫn [19]. Bên cạnh đó, theo Deborah K. Pallotti và các cộng sự, phát xạ lục nằm trong vùng 465-540 nm liên quan đến lỗ trống oxy (oxygen vacancy) và là phát xạ pha anatase của TiO_2 [20], phù hợp với kết quả phân tích về cấu trúc (XRD, Raman) đã nêu trên. Lỗ trống oxy trong vật liệu có thể bẫy electron kích thích từ vùng dẫn giúp hạn chế tỉ lệ tái hợp giữa điện tử-lỗ trống, từ đó tăng cường khả năng quang xúc tác. Như vậy, phổ huỳnh quang đã cho thấy tỉ lệ tái hợp của điện tử-lỗ trống cũng như khuyết tật trong các vật liệu, kết hợp với kết quả của phổ phản xạ rắn (DRS) là những cơ sở để giải thích cơ chế tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu TNT400.



Hình 7: Cường độ chuẩn hóa của phổ phát xạ huỳnh quang TNT và TNT400.

KẾT LUẬN

Nghiên cứu này, giới thiệu phương pháp chế tạo ống nano TiO_2 (TNT) bằng phương pháp thủy nhiệt đơn giản và khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ủ đến hình thái, cấu trúc tinh thể và khả năng quang xúc tác. Kết quả là vật liệu ủ nhiệt ở 400^{o}C (TNT400) xuất hiện cả dạng ống và dạng hạt, xảy ra sự chuyển pha cấu trúc từ ống nano sang pha anatase và đạt hiệu suất quang xúc tác vượt trội hơn so với TNT dưới điều kiện chiếu sáng mặt trời. Ngoài ra, tiến hành phân tích phổ tán xạ rắn (DRS) cũng như phổ huỳnh quang (PL) để đưa ra cơ chế tăng cường khả năng quang xúc tác của vật liệu.

Tài liệu tham khảo

1. L. Qian, Z.-L. Du, S.-Y. Yang, Z.-S Jin, *J. Mol. Struct.* **749** 103-107 (2005).

2. C.L. Wong, Y.N. Tan, A.R. Mohamed, *J. Environ. Manage.* **92**, 1669-1680 (2011).

3. M.-Z. Wang, F.-X. Liang, B. Nie, L.-H. Zeng, L.-X. Zheng, P. Lv, Y.-Q. Yu, C. Xie, Y.Y. Li, L.-B. Luo, *Part. Part. Syst. Char.* **30** 630-636 (2013).

4. M. Nasr, A. Abou Chaaya, N. Abboud, M. Bechelany, R. Viter, C. Eid, A. Khoury, P. Miele, *Superlattices Microstruct.* **77** 18-24 (2015).

5. S.X. Nguyen, T. Thanh Tung, P.T. Lan Huong, N.H. Tho, D. Losic, *J. Phys. D: Appl. Phys*, 51, 265304 (2018).

6. G.H. Du, Q. Chen, R.C. Che, Z.Y. Yuan, L.M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* **79** 3702-3704 (2001).

7. H. Ou, S. Lo, Sep. *Purif. Technol.* **58** 179-191 (2007).

8. N.X. Sang, P.T.L. Huong, T.T.M. Thy, P.T. Dat, V.C. Minh, N.H. Tho, *Superlattices Microstruct.* **121** 9-15 (2018).

9. Lee, C.-K. *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **316** 562–569 (2007).

10. Jiang, F., Zheng, S., An, L. & Chen, H., *Appl. Surf. Sci.* **258** 7188–7194 (2012).

11. D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, *J. Mater. Chem.* **14** 3370-3377 (2004).

12. Q. Chen, G. H. Du, and S. Zhang, *Acta Cryst. Sec. B Struct. Sci.* **58** 587-593 (2002).

13. J. Yang *et al.*, *Dalton Trans.* **4** 3898-3901 (2003).

14. U. Balachandran, N.G. Eror, *J. Solid State Chem.* **42** 276-282 (1982).

15. Ma, H. L. *et al*, *Appl. Surf. Sci.* **253** 7497–7500 (2007).

16. Bavykin, D. V., Parmon, V. N., Lapkin, A. A. & Walsh, F. C, *J. Mater. Chem.* **14** 3370–3377 (2004).

17. M. Hodos *et al. Chem. Phys. Lett.* **399** 512–515 (2004).

18. Cortés-Jácome, M. A. et al. *Catal. Today* **126** 248–255 (2007).

19. C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, J.L. McHale, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3** 2281-2288 (2011).

20. D. K. Pallotti, L. Passoni, P. Maddalena, F. Di Fonzo, and S. Lettieri, *J. Phys. Chem. C* **121** 9011-9021 (2017).

SYNTHESIS Pd-CuO NANOPLATES FOR ENHANCEMENT OF H_2 GAS-SENSING PERFORMANCE

Ha Thi Nha[1], Nguyen Duc Hoa[1], Chu Manh Hung[1,*], Pham Van Tong[2]

[1] International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Science and Technology (HUST), No.1, Dai Co Viet, Hanoi, Vietnam

[2] Department of Physics, Faculty of Mechanical Engineering, National University of Civil Engineering (NUCE), No. 55, Giai Phong Str., Hanoi, Vietnam

[*]E-mail: mhchu@itims.edu.vn/hung.chumanh@hust.edu.vn

Abstract:

Due to their tunable physicochemical Properties, the transition metal oxides have been applied in many fields, including batteries, sensors, catalysts, etc. Among them, copper oxide (CuO) is a promising catalyst because of *p*-type semiconducting properties, narrow direct band gap (1.2-1.7) eV, tunable surface structure, high catalytic activity, high sensitivity, and good thermal stability. Moreover, CuO has attracted great attention due to its low cost, good chemical stability and low toxicity. Herein, to improve gas sensitivity characteristics, a facile method was used to prepare Pd-modified CuO nanoplates. The synthesized Pd-CuO was characterized through scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Gas sensing characteristics were measured at various concentrations of H_2 from 50-1000 ppm at 200-400 °C. The excellent sensing performance of CuO-Pd nanoplates might be ascribed to the synergistic effect of CuO and noble metal Pd, which is promising for applications in H_2 sensors. Catalysts at nanosize not only have large surface areas but also good electronic, optical properties compared with those of bulk counter parts, and exhibit the improvement of the catalytic performance.

Keywords: CuO nanoplates, H_2 sensing, Pd-modified CuO

INTRODUCTION

Semiconductor metal oxides (SMOs) have been used for development of gas sensors with high performance in the past years [1]. With the advantage oftheir high surface area to volume ratio, the SMO nanostructures having been fabrication of high performance gas sensors [2]. Among MOS materials used in resistive gas sensors, SnO_2, ZnO, WO_3, CuO, Co_3O_4, and NiO have attracted great attention because of their logical sensitivities to various gases, such as NO_2, NH_3, CO, H_2, and C_2H_5OH [3-6]. The fabrication and synthesis of high-performance, cost-effective hydrogen gas sensors has attracted much more interest because of their advantages in early detection of hydrogen leakage. With large specific surface area of the CuO nanoplates and the catalytic activity of the metal nanoparticle Pd, which are key points to improve the hydrogen gas-sensing performances through the enhancement of the interaction between the sensing surface and the hydrogen molecule. CuO of various morphologies such as nanowires, nano thin film, and nanoparticles [7, 8] have been used to prepare gas sensors. The CuO nanostructures were synthesized by a simple hydrothermal method of nanoplate shape without using any template and surfactants [9], whereas the Pd nanoparticles were modified to the surface by direct reduction method. The growth mechanism crystal structure of the materials was investigated by several advanced techniques surface. The gas-sensing measurements revealed that the Pd-CuO nanoplates based sensor exhibited effectively detection of hydrogen at low relatively concentration with fast response and recovery time, good sensitivity and stability [10].

In this work, Pd nanoparticles were decorated on the surface of CuO nanomaterials using $PdCl_2$, as starting precursor. The synthesized materials were then dropped onto a thermally oxidized Si substrate equipped with a pair of comb-type Pt electrodes for sensing comparison. Dynamic measurement of the change in resistance of sensors based on materials Pd-CuO to different concentrations H_2 gas was performed at various temperatures, ranging from 250 °C to 400 °C.

EXPERIMENTAL

Hydrothermal synthesis of CuO nanoplates

CuO nanoplates were synthesized by a facile hydrothermal method without using any surfactant. Fig. 1 shows the hydrothermal processes for the fabrication of CuO nanoplates using $CuCl_2$ and KOH as precursors.

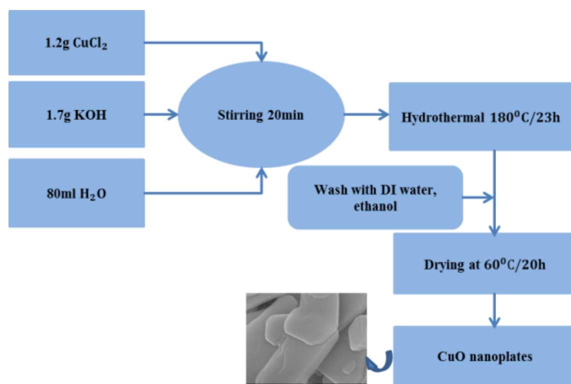


Fig. 1. Process for the hydrothermal synthesis of CuO nanoplates.

In a typical synthesis, 1.2 g $CuCl_2$ and 1.7 g of KOH were dissolved in 80 mL of deionized water using a magnetic stirring for about 15 min at a room temperature. The blue solution was transferred into a Teflon-lined autoclave (100 mL in volume) for hydrothermal treatment at 180 ^{o}C for 23 h and after cooling naturally to room temperature. The precipitated products were collected and washed several times using deionized water and subsequently ethanol solution by centrifugation at 4000 rpm. Finally, the collected products were air dried at 45 °C for 24 h before sending for morphological and structural characterization by SEM and EDS analysis.

Process for the decoration of CuO nanoplates with Pd nanoparticles

The process of decorating Pd nanoparticles on the surface of nanoplates CuO using $PdCl_2$, NaCl, P123 $(HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ is shown in Figure 2. To improve the performance of the sensor, we decorated CuO nanoplates with Pd nanoparticles by a direct reduction method. The decoration process includes the following steps:

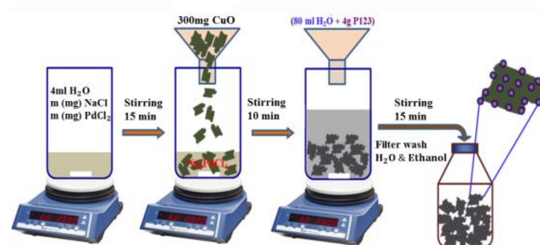


Fig.2. Diagram of process of denaturing Pd nanoparticles on CuO nanoplates surface by direct reduction method.

Step 1: Dissolving 200 m(g) $PdCl_2$ in 4 ml deionized water using a magnetic stirrer (glass cup 1).

Step 2: added 300 mg of CuO nanoplates into cup 1, continue stirring for 10 minutes at room temperature.

Step 3: added 4 g of P123 in 60 ml of deionized water and stirred at room temperature until the P123 dissolves (cup 2).

Step 4: Pour slowly cup 2 into cup 1 and then stir at room temperature for a period of 15 minutes.

Step 5: Collected and washed the product with deionized water 5 times in combination with centrifugation (4000 rpm) to obtain Pd-CuO nanoplates.

Step 6: After washing, the product was dried at 60 °C for about 20 hours.

Material characterization

The morphologies and crystal structures of the synthesized materials were investigated by field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL 7600F).

Gas sensor fabrication and characterization

15 mg of the synthesized materials were dispersed in ethanol solution by ultrasonic vibration for 5 minutes. Later, dispersed solution was dropped onto a thermally oxidized Si substrate equipped with a pair of comb-type Pt electrodes. The sensors were dried at room temperature for 2 h, and then heat treated at 500 °C for 2 h with a heating rate of 5 °C per minute

to stabilize the sensor's resistance and increase the contact between the sensing materials and the comb-type Pt electrodes.

The gas-sensing properties were measured at temperatures ranging from 250 °C to 400 °C in atmospheric pressure with dry air as carrier, and H_2 as tested gas. The H_2 concentrations were controlled between 50 to 1000 ppm. The gas sensors were measured by a flow-through technique with a standard flow rate of 400 sccm for both dry air and balanced gas using a homemade sensing system. The sensor resistance was continuously measured during sensing measurement by using a Keithley 2700, which was interfaced with a computer. The sensor response was defined as $(R_{gas}- R_{air})/R_{air}$ (%), where R_{gas} and R_{air} are the sensor resistance in the presence H_2 and dry air gases, respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

Materials characterization

The CuO, and Pd-CuO nanostructures were characterized by FE-SEM image, the results are shown in Fig.3(A), and (B), respectively. The as-prepared CuO has a plate-like morphology with a smooth surface (Fig. 3(A)). The size of CuO nanoplate is about 300 nm, with the thickness of about 30 nm. After decoration with Pd nanoparticles the surface of the nanoplates became less smooth (Fig. 3(B)). A lot of Pd nanoparticles can be seen decorating on the surface of CuO. The size of Pd nanoparticles is about 7 nm.

Fig. 4 shows the XRD pattern of the synthesized nanoplates. The pattern reveals two pronounced peaks located at 2θ = 35.5° and 38.7°, which correspond to (002) and (111) crystal planes of CuO based on the standard card (JCPDS 80-0076 or JCPDS 05-0661). The remained peaks, as shown in Fig. 4, are indexed as (-110), (-202), (020), (202), (-113), (311), (220) crytal planes of CuO, which is in agreement with the previous report as previously reported [11]. No other impurities were detected by XRD analysis, indicating the phase purity of CuO nanostructures. The broadening of all recorded peaks in the pattern indicates the presence of nanoscale crystallites.

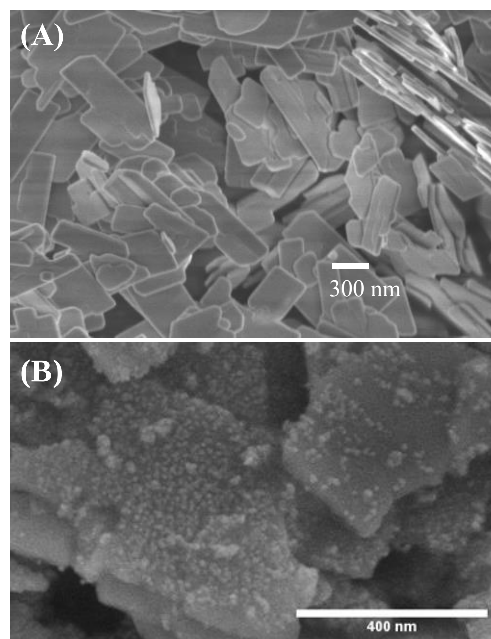


Fig. 3. (A, B) FE-SEM images of CuO, and Pd-CuO nanoplates, respectively.

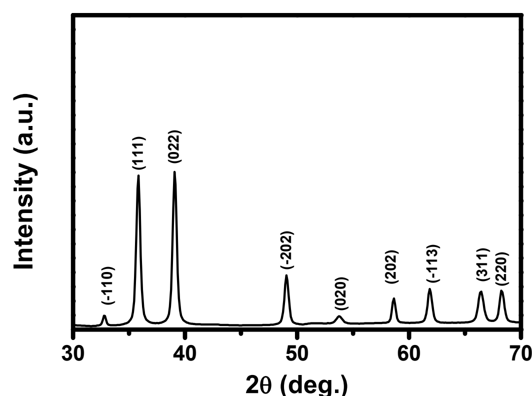
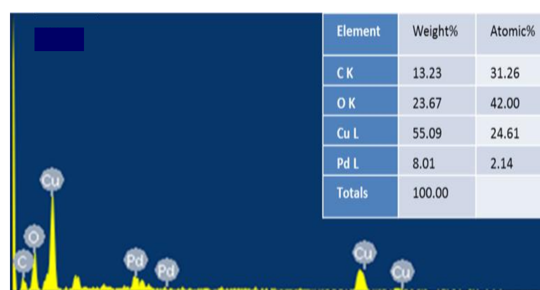


Fig.4. XRD pattern of the synthesized CuO nanoplates



Element	Weight%	Atomic%
C K	13.23	31.26
O K	23.67	42.00
Cu L	55.09	24.61
Pd L	8.01	2.14
Totals	100.00	

Fig.5. Energy-dispersive X-ray elemental mapping images of Pd-CuO.

Composition of the synthesized Pd-CuO was studied by EDS analysis, as shown in Figure 5. The sample composes of C, O, Cu and Pd. C is

contaminated from environment, whereas O and Cu are original from CuO. The EDS confirmed the successfully decoration of Pd with the content of 2.14 at.%.

3.2 Gas-sensing properties

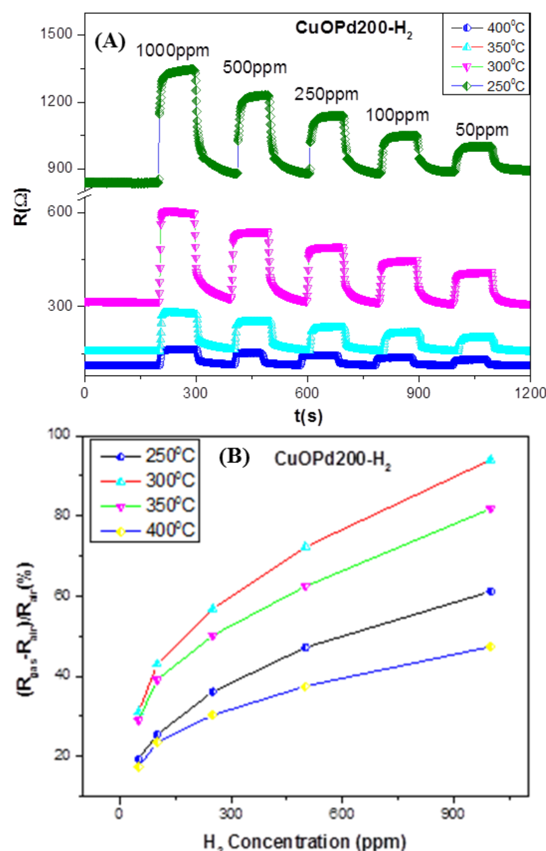


Fig. 6. H_2 sensing of the synthesized Pd-CuO nanoplates measured at different temperatures: (A) transient resistance vs. time upon exposure to different H_2 concentrations; (B) sensor response as function of H_2 concentrations.

The fabrication Pd-CuO sensor was measured to different concentrations of H_2 at different temperatures and the results are shown in Figure 6. As can be seen in **Fig. 6**(A), the transient resistance versus time of the Pd-CuO nanoplate sensor upon exposure to different concentrations of H_2 gas (50 to 1000 ppm), in the range of working temperature from 250 to 400 °C exhibit good sensing characteristics. The resistances of Pd-CuO nanoplate sensor increases upon exposure to H_2 gas molecules. Therefore confirms that the CuO is a *p*-type semiconductor metal oxide [12]. Sensor responses of Pd-CuO nanoplates as a function of H_2 concentrations measured at different temperatures are shown Fig. 6(B). The measured results show that sensor responses increase with increasing of H_2 gas concentration. At a working temperature of 300°C the sensor shows the highest response.

To undemand the role of Pd on the gas sensing properties of materials, we compared the response of CuO and Pd-CuO sensors as shown in Fig. 7. At a working temperature of 300°C, the sensor response of CuO increases from 21.5 to 38% when H_2 concentration increases from 50 to 1000 ppm. However, such those values of Pd-CuO are much higher, ranging from 31 to 93%. The enhancement of sensor response is explained by the catalytic activity of Pd. The increasing spill-over rate of H_2 over the CuO nanoplates decorated with Pd nanoparticles enabled the H^+ ions to react with the pre-adsorbed oxygen ions more easily, thereby increasing H_2 responsivity [13]. Therefore, we conclude that the Pd-CuO sensor for faster and higher responsivity with H_2 gas, because which is dominated by the catalytic activity of Pd. nanoparticles on the interactions between the H_2 molecules and the pre-adsorbed oxygen [14].

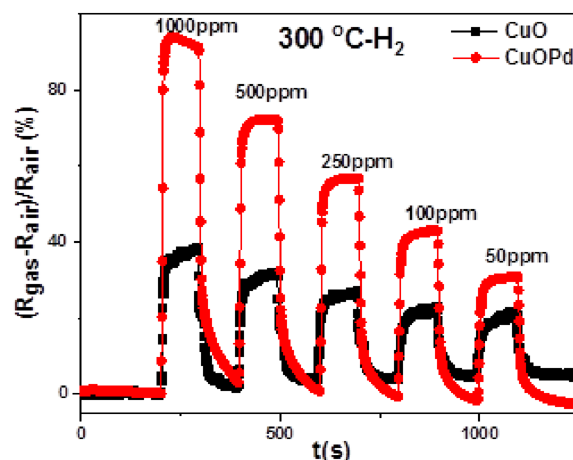


Fig.7. Compare sensor response of H_2 concentrations between Pd-CuO and CuO sensor at 300 °C

CONCLUSION

We have introduced an effective the method of denaturing CuO nanoplates with Pd nanoparticles based on the direct reduction method. This method is very effective and facile and can be applied to decorate Pd NPs on the surface of various MOSs. The Pd-CuO nanoplates showed good sensing performance to H_2 at a wide range of concentration from 50 to

1000 ppm, thus suitable for actual applications

Acknowledgment

The current work was financially supported by Ministry of Science and Technology through the Physics Improvement Program to the year 2020 under grant No. ĐTĐL.CN.21/17.

References

1. Dung, N.V., et al., Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016. **16**(8): p. 7910-7918.

2. Fine, G.F., et al., sensors, 2010. **10**(6): p. 5469-5502.

3. Van Han, H., et al., Materials Letters, 2013. **94**: p. 41-43.

4. Wisitsoraat, A., et al., Science and Technology of Advanced Materials, 2005. **6**(3-4): p. 261.

5. Hoa, N.D., et al., Journal of Alloys and Compounds, 2013. **549**: p. 260-268.

6. Khoang, N.D., et al., Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **181**: p. 529-536.

7. Yang, C., et al., Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **185**: p. 159-165.

8. Steinhauer, S., et al., Applied Physics Letters, 2015. **107**(12): p. 123112.

9. Ramgir, N., et al., Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **151**(1): p. 90-96.

10. Van Tong, P., et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2013. **38**(27): p. 12090-12100.

11. Xu, Y., D. Chen, and X. Jiao, The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(28): p. 13561-13566.

12. Hübner, M., et al., Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **153**(2): p. 347-353.

13. Yaacob, M., et al., Sensor Letters, 2011. **9**(2): p. 898-901.

14. Hu, X., et al., Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **253**: p. 809-817.

TỐI ƯU HÓA ĐIỆN CỰC QUANG CẤU TRÚC CdS/ZnO CHO HIỆU SUẤT CAO TRONG ỨNG DỤNG TÁCH NƯỚC QUANG ĐIỆN HÓA

Hoàng Nhật Hiếu[1*], Lê Đồng Minh[2], Huỳnh Thái Hòa[3]

[1]Khoa Vật lý Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Bình Định
[2]Trường THPT Tuy Phước 1, Bình Định
[3]Trường THPT số 2 Phù Mỹ, Bình Định

*Email: hieuktvl@yahoo.com

Tóm tắt:

Điện cực quang màng mỏng cấu trúc các hạt nano CdS/ZnO được chế tạo và tối ưu cho hiệu suất cao trong ứng dụng tách nước quang điện hóa. Những thanh nano đường kính có kích thước khoảng 400 nm và chiều dài hàng chục µm được đưa vào trong màng các hạt nano phục vụ như những tâm tán xạ ánh sáng cho sự tăng cường hấp thụ quang trong vùng ánh sáng nhìn thấy và cũng mục đích tạo ra những con đường dẫn điện tử hiệu quả hơn so với điện cực màng chỉ với các hạt nano. Thuộc tính quang điện hóa tách nước của điện cực được đo dưới bức xạ của ánh sáng nhìn thấy của đèn Xenon (cường độ 100 $mWcm^{-2}$) trong dung dịch điện phân bao gồm của 0.25 M (Na_2S) và 0.35 M (Na_2SO_3) cho thấy hiệu suất chuyển đổi quang cao nhất đạt được là 6.2% cho điện cực CdS/ZnO B(T:20wt%), cao hơn gấp 1.5 lần hiệu suất của điện cực quang CdS/ZnO B cấu trúc các hạt nano. Giá trị hiệu suất này cũng là cao nhất từ trước đến nay trong số những điện cực quang dựa vào vật liệu CdS/ZnO báo cáo cho đến nay.

Từ khóa*:* Tế bào quang điện hóa tách nước, Vật liệu CdS/ZnO.

GIỚI THIỆU

Khí hyđrô, sản phẩm từ quá trình tách nước quang điện hóa (PEC) sử dụng ánh sáng mặt trời đang được xem xét là nguồn năng lượng của tương lai, bởi vì nó dựa trên nguyên lý chuyển đổi năng lượng mặt trời, một nguồn năng lượng có sẵn và vô tận [1, 2]. Trong kỹ thuật PEC, điện cực quang đóng vai trò rất quan trọng và quyết định hiệu suất tách nước. Do đó, hầu hết những nghiên cứu hiện nay là tập trung trên việc tìm kiếm vật liệu cũng như thiết kế những cấu trúc nano phù hợp cho điện cực quang nhằm để nâng cao hiệu suất chuyển đổi năng lượng hướng tới khả năng ứng dụng thực tế của kỹ thuật này. ZnO với những thiết kế cấu trúc nano khác nhau như dây nano, ống nano, thanh nano, hoặc những cấu trúc nano phân nhánh ba chiều… [3-8] đã cho thấy hiệu suất được cải thiện đáng kể nhờ vào khả năng bẫy ánh sáng cao và vận chuyển điện tử nhanh. Tuy nhiên, hiệu suất chuyển đổi năng lượng vẫn chưa đạt cực đại, do bề dày hiệu quả của vật liệu điện cực là không đủ để hấp thụ toàn bộ ánh sáng chiếu tới điện cực. Để khắc phục hạn chế này, điện cực màng mỏng cấu trúc các hạt nano kích thước khoảng 100 nm đã được nghiên cứu bởi nhóm nghiên cứu của chúng tôi. Kết quả là điện cực với một bề dày tối ưu, đồng thời với các lỗ xốp hình cầu kích thước khoảng 400 nm được đưa vào trong màng như một tâm tán xạ ánh sáng đã cho thấy hiệu suất tách nước đạt được là khá cao, 86% dưới bức xạ ánh sáng UV và 0.8% dưới bức xạ của ánh sáng mặt trời [9]. Mặc dù đạt được một hiệu suất cao, nhưng nghiên cứu này cũng chỉ ra rằng việc đưa vào các tâm lỗ xốp hình cầu đã làm giảm diện tích bề mặt bên trong màng và dẫn đến giảm khả năng vận chuyển điện tích đến đế điện cực. Do đó, việc xem xét đưa vào trong màng các tâm tán xạ ánh sáng mà không làm mất diện tích bên trong màng là cần thiết để đạt được hiệu suất chuyển đổi năng lượng cao hơn.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo điện cực quang màng mỏng các hạt nano ZnO cho hiệu suất tách nước cao bởi đưa thêm vào trong màng các thanh nano ZnO với đường kính có kích thước khoảng 400 nm và chiều dài hàng chục µm, phục vụ như những tâm tán xạ ánh sáng cho sự tăng cường hấp thụ quang trong vùng nhìn thấy mà không làm giảm đi nhiều diện tích bề mặt bên trong và cũng mục đích tạo ra những con đường dẫn điện tử hiệu quả hơn so với điện cực màng chỉ với các hạt nano. Hiệu suất chuyển đổi năng lượng của điện cực cũng được cải thiện hơn bởi lắng đọng thêm trên màng một lớp vật liệu CdS như được làm trong các nghiên cứu trước [5, 9].

THỰC NGHIỆM

Chế tạo điện cực quang ZnO:

Một hỗn hợp bột gồm: ZnO cấu trúc hạt nano kích thước < 100 nm được mua từ công ty (Sigma-Aldrich) và ZnO cấu trúc thanh nano với đường kính có kích thước khoảng 400 nm và chiều dài hàng chục µm được tổng hợp thủy nhiệt như trong tài liệu [10]. Tỷ lệ phần trăm về khối lượng bột ZnO cấu trúc thanh nano pha trộn vào hỗn hợp trên là thay đổi 0%, 6.7%, 20% và 50%. Tiếp theo, hỗn hợp pha trộn được phân tán trong dung dịch a xít Acetic (nồng độ 0.1M) bởi rung siêu âm trong thời gian 1 giờ. Kết quả ta được các hỗn hợp có dạng keo. Các hỗn hợp này rồi được phủ lên đế dẫn (FTO) bởi phương pháp Doctor blade, theo bởi quá trình ủ nhiệt tại 450^{o}C trong 2 giờ ta được một chuỗi các điện cực được kí hiệu như sau: Điện cực bột các hạt nano (ZnO B), điện cực bột các hạt nano hòa trộn với 6.7wt% các thanh nano (ZnO B(T:6.7wt%)), điện cực bột các hạt nano hòa trộn với 20wt% các thanh nano (ZnO B(T:20wt%)) và điện cực bột các hạt nano hòa trộn với 50wt% các thanh nano (ZnO B(T:50wt%)).

Chế tạo điện cực quang CdS/ZnO:

Những điện cực quang ZnO với các hàm lượng pha trộn thanh nano khác nhau chế tạo ở trên được lắng đọng thêm một lớp vật liệu CdS bởi phương pháp hóa ướt, quá trình được thực hiện như sau: Tinh thể nano CdS được mọc trực tiếp trên bề mặt của ZnO bởi ngâm các đế điện cực trên trong hỗn hợp dung dịch của 10 mM $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ và 10 mM C_2H_5NS tại nhiệt độ phòng trong thời gian 30 phút. Mẫu sau khi mọc được rửa sạch với nước cất và sấy khô ở 50^{0}C, ta được một chuỗi các điện cực quang được kí hiệu như sau: CdS/ZnO B, CdS/ZnO B(T:6.7wt%), CdS/ZnO B(T:20wt%), CdS/ZnO B(T:50wt%) và CdS/ZnO T.

Đo thuộc tính mô hình và cấu trúc:

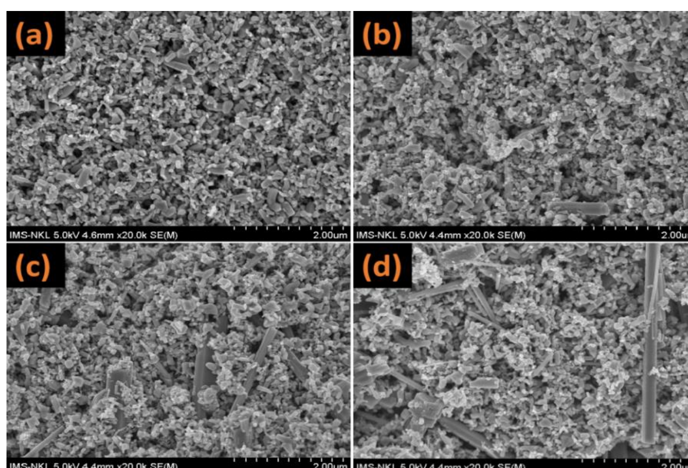
Hình thái bề mặt và cấu trúc tinh thể của các điện cực chế tạo được đo trên máy SEM (Hitachi S4800, tại Viện Khoa học Vật liệu Việt Nam) và phổ nhiễu xạ tia X trên máy SEIMENS D5005 tại Đại học Quốc gia Hà Nội.

Đo hiệu suất quang điện hóa:

Thuộc tính (PEC) được đo sử dụng máy phân tích điện hóa 4 điện cực (Model DY2300), những điện cực chế tạo được sử dụng như những điện cực làm việc, điện cực đối là điện cực lưới Pt và điện cực tham chiếu là Hg_2Cl_2/Hg bão hòa trong KCl. Dung dịch electrolyte là Na_2SO_4 với nồng độ 0.05 M được sử dụng để đánh giá hiệu suất tách nước cho những cấu trúc ZnO. Dung dịch Na_2S nồng độ 0.25 M và Na_2SO_3 nồng độ 0.35 M và nguồn sáng của đèn Xenon với cường độ 100 mWcm^{-2} được thực hiện để đánh giá hiệu suất của những điện cực CdS/ZnO. Hiệu suất quang điện hóa được tính toán sử dụng phương trình trong tài liệu [5].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 (a-d) là ảnh SEM cho thấy mô hình cấu trúc bề mặt của các điện cực ZnO chế tạo với hàm lượng wt% pha trộn thanh nano thay đổi 0wt%, 6.7wt%, 20wt% và 50wt% theo thứ tự.

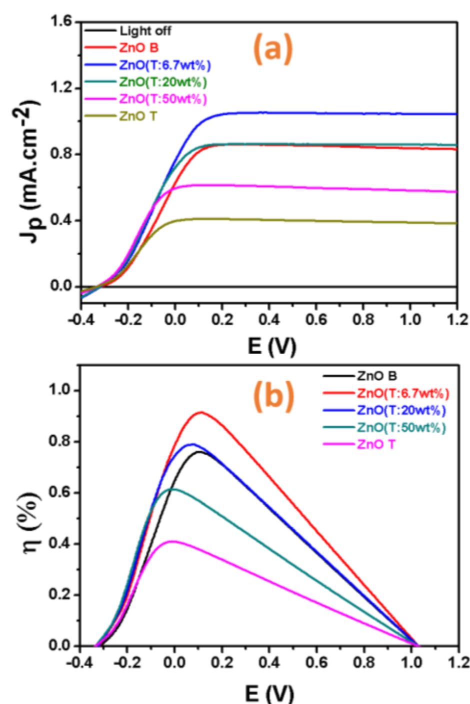


Hình 1: Ảnh SEM của các mẫu điện cực ZnO với hàm lượng thanh nano pha trộn thay đổi: (a) 0wt%, (b) 6.7wt%, (c) 20wt% và (d) 50wt%

Quan sát ảnh SEM cho thấy rằng, mật độ các thanh nano trong màng tăng lên tương ứng với hàm lượng pha trộn trong bột và sự phân bố là khá đồng đều không có sự tích tụ trên toàn bộ màng trong quá trình phủ màng trên đế điện cực.

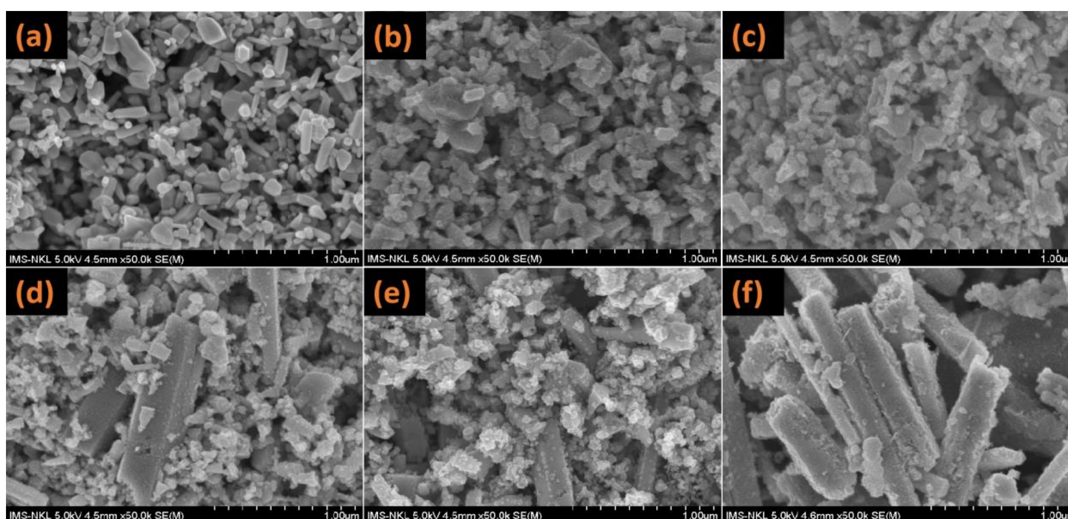
Với mong đợi, các thanh nano đưa vào trong màng như một tâm tán xạ để tăng cường khả năng hấp thụ ánh sáng mà không làm mất đáng kể diện tích bề mặt bên trong màng. Do đó, hàm lượng thanh nano pha trộn trong màng cần phải được tối ưu cho hiệu suất chuyển đổi năng lượng cực đại. Thuộc tính PEC của các điện cực quang chế tạo với hàm lượng thanh nano pha trộn khác nhau được đo như cho thấy trong hình 2.

Hình 2 (a) trình bày mật độ dòng theo thế trong tối và dưới bức xạ của ánh sáng nguồn đèn Xenon (cường độ 100 mA.cm^{-2}) và hình 2 (b) là hiệu suất chuyển đổi quang tương ứng. Những kết quả cho thấy rằng, mật độ dòng tăng mạnh dưới sự bức xạ của ánh sáng và đạt bão hòa khá nhanh ở điện thế khoảng 0.0 V cho tất cả các điện cực. So sánh độ lớn của mật độ dòng quang cho các điện cực cho thấy, mẫu điện cực với hàm lượng pha trộn thanh nano 6.7wt% là lớn nhất, sự tăng lên thêm của hàm lượng thanh nano pha trộn vào trong màng sẽ làm giảm mạnh diện tích bề mặt bên trong màng dẫn đến mật độ dòng quang giảm. Tương ứng, hiệu suất quang điện hóa tách nước được tính toán từ kết quả đo dòng quang và cho thấy một hiệu suất cực đại đạt được là 0.92% cho mẫu ZnO B(T:6.7wt%), cao hơn 1.2 lần so với 0.76% hiệu suất đạt được của điện cực chỉ với các hạt nano.



Hình 2: Thuộc tính PEC của các điện cực màng ZnO với hàm lượng wt% thanh nano pha trộn khác nhau 0wt%, 6.7wt%, 20wt% và 50wt%; (a) mật độ dòng quang và (b) hiệu suất chuyển đổi quang tương ứng.

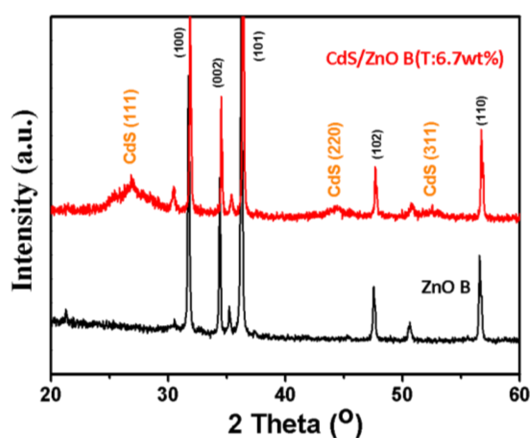
Để cải thiện hơn hiệu suất tách nước cho khả năng ứng dụng thực tế của điện cực chế tạo, vật liệu CdS có khe năng lượng thấp (2.4 eV) được lắng đọng thêm trên bề mặt của các điện cực. Hình 3 là ảnh SEM cho thấy mô hình bề mặt của một chuỗi các điện cực sau khi mọc thêm một lớp vật liệu CdS với thời gian 30 phút bằng phương pháp hóa như trình bày trong phần thực nghiệm.



Hình 3: Ảnh SEM của các mẫu điện cực (a) ZnO B, (b) CdS/ZnO B, (c) CdS/ZnO B(T:6.7wt%), (d) CdS/ZnO B(T:20wt%), (e) CdS/ZnO B(T:50wt%) và (f) CdS/ZnO T

Hình 3 (a) là ảnh SEM của mẫu điện cực ZnO B. Trong sự so sánh với các hình 3 (b-f) là ảnh SEM của các mẫu điện cực (b) CdS/ZnO B, (c) CdS/ZnO B(T:6.7wt%), (d) CdS/ZnO B(T:20wt%), (e) CdS/ZnO B(T:50wt%) và (f) CdS/ZnO T cho thấy rằng, sau khi mọc CdS trong thời gian 30 phút thì bề mặt màng điện cực trở nên nhám hơn và xuất hiện nhiều hạt nano nhỏ li ti. Điều đó chứng tỏ rằng, các hạt tinh thể nano CdS đã mọc lên trên bề mặt của ZnO.

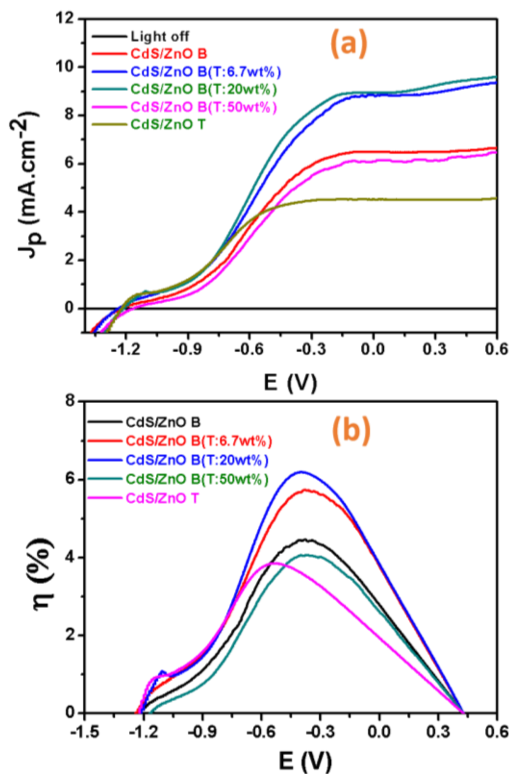
Để chứng minh thêm sự mọc của tinh thể nano CdS trên ZnO các mẫu ZnO B và CdS/ZnO B(T:6.7wt%) được đặc trưng bởi phổ nhiễu xạ tia X như cho thấy trên hình 4.



Hình 4: Phổ XRD của các mẫu điên cực ZnO B và CdS/ZnO B(T:6.7wt%)

Cả hai mẫu điện cực đều cho thấy xuất hiện các đỉnh phổ (100), (002), (101), (102) và (110) là của cấu trúc Wurtzite của ZnO với pha lục giác. Mẫu CdS/ZnO B(T:6.7wt%) xuất hiện thêm các đỉnh phổ (111), (220) và (311) là của CdS với pha lập phương cùng trục với pha lục giác của ZnO. Điều này chứng minh mẫu là thành phần của CdS và ZnO. Sự mở rộng của các đỉnh phổ CdS cũng chứng tỏ rằng CdS mọc trên bề mặt của ZnO có kích thước nano.

Thuộc tính PEC của các điện cực mọc thêm CdS cũng được đo và trình bày như cho thấy trong hình 5. Những kết quả cho thấy rằng, sau khi mọc thêm CdS thì hiệu suất tăng mạnh từ 0.76% lên đến 4.5% đối với mẫu điện cực ZnO B không có pha trộn thanh nano. Điều này cho thấy ảnh hưởng của vật liệu bán dẫn có khe năng lượng thấp đến hiệu suất PEC là rất lớn. Kết quả đo PEC cũng tìm thấy rằng, hiệu suất đạt cực đại là 6.2% cho điện cực CdS/ZnO B(T:20wt%), cao hơn gấp 1.5 lần hiệu suất của điện cực CdS/ZnO B cấu trúc các hạt nano. Giá trị hiệu suất này cũng là cao nhất từ trước đến nay trong số những điện cực quang dựa vào vật liệu CdS/ZnO báo cáo cho đến nay [9, 11, 12].



Hình 5: Thuộc tính PEC của các điện cực màng CdS/ZnO với thời gian mọc CdS là 30 phút và hàm lượng thanh nano pha trộn trong màng thay đổi: (a) Mật độ dòng quang và (b) Hiệu suất chuyển đổi quang tương ứng

KẾT LUẬN

Với những kết quả đạt được cho thấy rằng, vật liệu CdS/ZnO có cấu trúc hạt nano pha trộn với một hàm lượng thanh nano tối ưu bên trong màng làm tâm tán xạ ánh sáng mà không làm mất diện tích bề mặt bên trong màng là một vật liệu rất tiềm năng để nâng cao hiệu suất tách nước của kỹ thuật PEC hướng đến khả năng ứng dụng thực tế. Các kết quả này mới là những nghiên cứu bước đầu, còn rất nhiều thông số cần phải được tối ưu. Do đó, chúng tôi hy vọng rằng, sẽ tiếp tục nâng cao hiệu suất quang điện hóa tách nước của cấu trúc này trong những công bố tiếp theo.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (Nafosted), Việt Nam. Mã số:103.99-2016.85.

Tài liệu tham khảo

1. T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C. C. Sorrell. Int. J. Hydrog. Energy, 27, 991 (2002).

2. F. E. Osterloh and B. A. Parkinson. MRS Bull., 36, 17 (2011).

3. E. Garnett, P. D. Yang, Nano Lett. 10, 1082 (2010).

4. K. Shankar, J. I. Basham, N. K. Allam, O. K. Varghese, G. K. Mor, X. J. Feng, M. Paulose, J. A. Seabold, K. S. Choi, C. A. Grimes, J. Phys. Chem. C., 113, 6327 (2009).

5. I. S. Cho, Z. Chen, A. J. Forman, D. R. Kim, P. M. Rao, T. F. Jaramillo, X. Zheng. *Nano Lett.*, 11, 4978 (2011).

6. H. N. Hieu, N. Q. Dung, J. Kim and D. Kim, Nanoscale, 5, 5530 (2013).

7. A. B. F. Martinson, J. W. Elam, J. T. Hupp, M. J. Pellin, Nano Lett., 7, 2183 (2007).

8. K. S. Leschkies, R. Divakar, J. Basu, E. Enache-Pommer, J. E. Boercker, C. B. Carter, U. R. Kortshagen, D. J. Norris, E. S. Aydil, NanoLett., 7, 1793 (2007).

9. H. N. Hieu, N. M. Vuong and D. Kim, Journal of The Electrochemical Society, 160, H852 (2013).

10. C. Wang, B. Mao, E. Wang, Z. Kang, C. Tian, Solid State Communications, 141, 620 (2007).

11. X. Qi, G. She, Y. Liu, L. Mu and W. Shi. Chem. Commun., 48, 242 (2012).

12. W. T. Sun,Y. Yu, H. Y. Pan, X. F. Gao, Q. Chen, and L. M. Peng. J. Am. Chem. Soc., 130, 1124 (2008).

ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH XỬ LÝ NHIỆT LÊN TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU KHỐI ZnO

Lại Thị Hoa[1,3,*], Phạm Thanh Tuấn Anh[2], Nguyễn Hữu Trương[2], Hoàng Văn Dũng[2], Tạ Thị Kiều Hạnh[1,3], Lê Nguyễn Bảo Thư[4], Phạm Kim Ngọc[1,3], Dương Anh Tuấn[5], Trần Cao Vinh[2], Phan Bách Thắng[1,2], Hoàng Dũng[1]

[1] Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử (INOMAR), ĐHQG-HCM
[2] Phòng Thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
[3] Khoa Khoa học và Công nghệ Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM
[4] Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ Thông tin, ĐHQG-HCM
[5] Đại học Phenikaa, Phường Yên Nghĩa, Quận Hà Đông, Hà Nội

*Email: lthoa@inomar.edu.vn

Tóm tắt

Vật liệu nhiệt điện (Thermoelectric materials) là thành phần cốt lõi trong các thiết bị, linh kiện nhiệt điện giúp chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng thành điện năng, góp phần giải quyết bài toán về năng lượng và môi trường. Trong số các vật liệu tiềm năng ứng dụng cho linh kiện nhiệt điện, ZnO là một loại vật liệu bán dẫn loại n, ít độc hại, độ bền nhiệt tương đối cao, có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn 1273 K và có giá thành thấp. Trong nghiên cứu này, vật liệu khối ZnO được chế tạo bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao, sau đó được xử lý nhiệt trong môi trường khí N_2 tinh khiết ở nhiệt độ 1273 K. Kết quả cho thấy có sự cải thiện đáng kể về tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu khối ZnO. Cụ thể, khối ZnO sau xử lý nhiệt có độ dẫn điện tăng hơn 4 lần, đồng thời hệ số Seebeck được cải thiện ~15% so với mẫu vật liệu ZnO trước khi xử lý nhiệt. Kết quả là hệ số công suất (PF) tăng hơn 5 lần (30.6 $\mu W/mK^2$ so với 173.6 $\mu W/mK^2$ tương ứng với trước và sau khi xử lý nhiệt). Các thông số nhiệt điện của vật liệu khối ZnO được khảo sát chi tiết trong khoảng nhiệt độ rộng từ nhiệt độ phòng đến 1073 K. Mối tương quan giữa cấu trúc tinh thể và tính chất nhiệt điện theo quá trình xử lý nhiệt sẽ được luận giải chi tiết trong báo cáo này.

Từ khóa*:* Vật liệu nhiệt điện, ZnO, xử lý nhiệt.

GIỚI THIỆU

Vật liệu nhiệt điện (Thermoelectric materials) là thành phần cốt lõi trong các thiết bị, linh kiện nhiệt điện giúp chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng thành điện năng, góp phần giải quyết bài toán về năng lượng và môi trường. Hiệu suất chuyển đổi nhiệt điện của vật liệu được đánh giá thông qua hệ số phẩm chất nhiệt điện (ZT), độ dẫn nhiệt (κ) và độ dẫn điện (σ). Một vật liệu nhiệt điện tốt cần phải có độ dẫn nhiệt thấp, độ dẫn điện cao và hệ số Seebeck lớn để tạo ra điện thế dựa trên sự chênh lệch nhiệt độ. Tuy nhiên, ba tham số trên không độc lập mà phụ thuộc vào nhau, đặc biệt là đều phụ thuộc vào nồng độ hạt tải điện, hệ số Seebeck (S) và độ dẫn điện (σ) biến thiên nghịch với nhau theo nồng độ hạt tải nhưng độ dẫn điện (σ) và độ dẫn nhiệt (κ) lại biến thiên giống nhau theo nồng độ hạt tải. Vì vậy, rất khó để cải thiện đồng thời cả hệ số công suất PF và hệ số phẩm chất nhiệt điện ZT. Có thể làm giảm độ dẫn nhiệt của vật liệu bằng cách làm giảm chất lượng tinh thể. Tuy nhiên, việc làm giảm chất lượng tinh thể đồng thời cũng làm giảm độ dẫn điện và ảnh hưởng đến hệ số Seebeck, hệ số công suất và hệ số phẩm chất nhiệt điện ZT của vật liệu. Trên thực tế, nhiều báo cáo đã cho thấy việc đưa vào các sai hỏng, khuyết tật có khả năng cải thiện đáng kể độ dẫn điện, đồng thời giảm độ dẫn nhiệt của vật liệu nhiệt điện [1-8].

Trong những năm qua đã có rất nhiều nghiên cứu được công bố liên quan đến tính chất nhiệt điện của vật liệu ZnO bởi vì đây là vật liệu tiềm năng ứng dụng trong việc chuyển đổi nhiệt năng thành điện năng, có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn 1273 K, ít ảnh hưởng đến môi trường và giá thành thấp [9]. Tuy nhiên, hạn chế của vật liệu ZnO là nồng độ hạt tải và độ linh động không cao, hơn nữa vật liệu này có năng lượng liên kết lớn nên có độ dẫn nhiệt khá lớn làm ảnh hưởng đến tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu này [10]. Quan trọng hơn, vật liệu ZnO thuần có rất nhiều các sai hỏng, đặc biệt là khuyết oxy (oxygen vacancy). Điều này làm giảm độ bền nhiệt của ZnO khi ứng dụng trong linh kiện nhiệt điện ở nhiệt độ cao. Trên cơ sở đó, trong báo cáo này, nhóm chúng tôi đã áp dụng quá trình xử lý

nhiệt trong môi trường khí N_2 tinh khiết, nhằm giảm lượng khuyết oxy, tăng cường chất lượng tinh thể, tính chất điện và nhiệt điện của vật liệu ZnO.

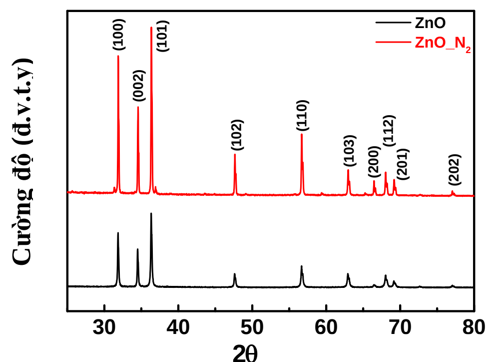
Trong nghiên cứu này, nhóm chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu ZnO dạng khối và khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 lên tính chất điện và tính chất nhiệt điện của vật liệu ZnO dạng khối.

THỰC NGHIỆM

Mẫu vật liệu ZnO dạng khối được chế tạo bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao. Bột ZnO (99.9%, Merck) được trộn với nước cất, sấy khô, ép định hình và được nung đến 1673 K, thời gian nung kéo dài trong khoảng 26 giờ, sản phẩm thu được là mẫu ZnO thuần (ZnO), sau đó mẫu ZnO này được xử lý nhiệt trong môi trường N_2 tinh khiết (ZnO_N_2). Mẫu vật liệu được phân tích cấu trúc tinh thể bằng máy XRD, BRUKER D8-Advanced sử dụng nguồn Cu Kα (0.154 nm), vùng quét 2θ từ 20° đến 80°. Độ dẫn điện, hệ số Seebeck được đo bằng thiết bị ULVAC-RIKO ZEM-3 M8; Sử dụng hệ máy NETZSCH LFA-457 MicroFlash Thermal Analyzer để đo độ khuếch tán nhiệt và hệ máy NETZSCH DSC-204 F1 Phoenix để đo nhiệt dung riêng, các kết quả được khảo sát trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 1073 K.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả XRD



Hình 1: Giản đồ XRD của mâu ZnO và ZnO_N_2

Từ Hình 1 cho thấy hai mẫu khối đều tồn tại các mặt mạng đặc trưng của cấu trúc lục giác wurtzite của vật liệu ZnO, tại các góc 2θ = 31.88°, 34.56°, 36.36° tương ứng với ba mặt mạng (100), (002), (101), đây cũng là định hướng phát triển ưu tiên của hai mẫu khối. Tại các góc 2θ = 47.65°, 56.69°, 62.98°, 66.46°, 68.04°, 69.19° và 77.06° tương ứng với các mặt mạng (102), (110), (103), (200), (112), (201) và (202) theo giản đồ XRD chuẩn của ZnO (JCPDS #39-1451).

Giản đồ XRD của mẫu ZnO_N_2 không có sự xuất hiện của mặt mạng mới, có thể kết luận rằng quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 không làm thay đổi hợp thức của mẫu ZnO ban đầu.

Kích thước tinh thể (D) được tính theo công thức Debye–Scherrer, $D = 0.9\lambda/(\beta\cos\theta)$, với $\lambda = 0.154$ nm là bước sóng của tia X, β là độ bán rộng của đỉnh phổ và θ là góc nhiễu xạ Bragg. Từ Bảng 1 cho thấy kích thước tinh thể tăng đều theo các mặt mạng (101), (100) và (002). Đồng thời, mẫu ZnO_N_2 có cường độ các đỉnh cao hơn so với mẫu ZnO. Qua đó, có thể thấy rằng quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 đã cải thiện chất lượng tinh thể của mẫu ZnO_N_2 tốt hơn so với mẫu ZnO.

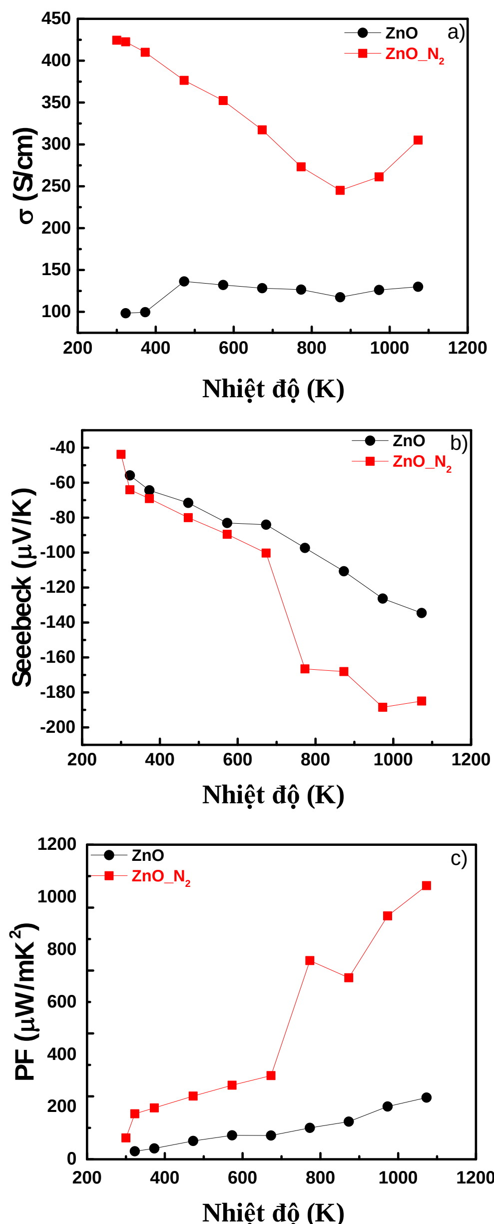
Bảng 1: Các thông số tinh thể học của mẫu ZnO và ZnO_N_2

Mẫu	(hkl)	2θ (độ)	Kích thước tinh thể (nm)
ZnO	(101)	31.86	49.2
	(100)	34.51	50.9
	(002)	36.34	46.2
ZnO_N_2	(101)	31.88	61.8
	(100)	34.57	65.8
	(002)	36.36	53.9

Kết quả tính chất điện và nhiệt điện

Hình 2a cho thấy độ dẫn điện của mẫu ZnO_N_2 có giá trị cao hơn mẫu ZnO ở tất cả các điểm nhiệt độ. Cụ thể, giá trị độ dẫn điện của mẫu ZnO_N_2 và ZnO lần lượt 422.5 và 98.3 S/cm ở 323 K, tăng hơn 4 lần so với mẫu ZnO. Mẫu ZnO_N_2 có độ dẫn điện đạt giá trị cao nhất khoảng 424.4 S/cm ở nhiệt độ phòng. Nguyên nhân có thể là do quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 giúp tăng nồng độ hạt tải trong mẫu ZnO_N_2 so với mẫu ZnO. Đồ thị biểu diễn cũng cho thấy độ dẫn điện có xu hướng giảm dần khi tăng nhiệt độ, nguyên nhân của việc suy giảm độ dẫn điện là do sự suy giảm của nồng độ điện tử và bản chất của mẫu vật liệu ZnO là bán dẫn suy biến hoặc gần kim loại [11].

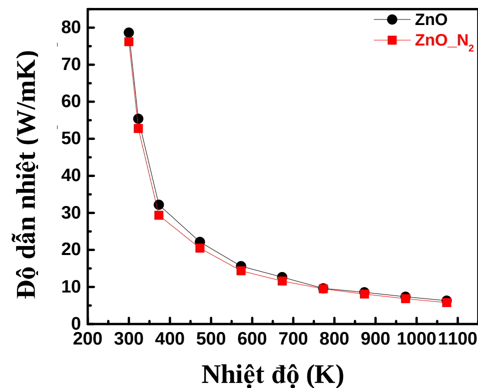
Hình 2b cho thấy tất cả các giá trị hệ số Seebeck được ghi nhận đều có giá trị âm, điều này chỉ ra mẫu khối ZnO là bán dẫn loại n (hạt tải đa số là điện tử) [12]. Khi so sánh hệ số Seebeck của hai mẫu vật liệu thì mẫu ZnO_N_2 có giá trị tăng đều ở các điểm nhiệt độ.



Hình 2: a) Độ dẫn điện; b) Hệ số Seebeck và c) Hệ số công suất của mẫu ZnO và mẫu ZnO_N$_2$

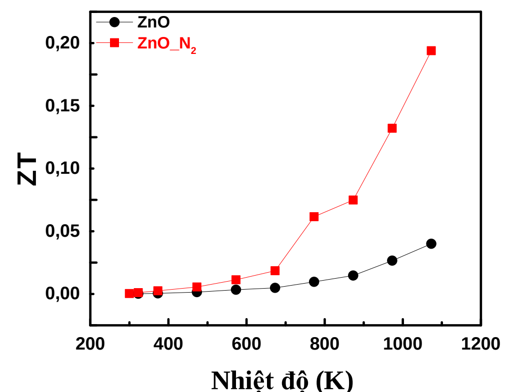
Giá trị hệ số Seebeck của mẫu ZnO_N$_2$ tăng khoảng 15% so với mẫu ZnO. Cụ thể, giá trị hệ số Seebeck tương ứng của mẫu ZnO_N$_2$ và ZnO lần lượt 64.1 và 55.8 μV/K ở 323 K. Khi nhiệt độ tăng, hệ số Seebeck của mẫu cũng tăng theo (mẫu ZnO_N$_2$ có hệ số Seebeck đạt giá trị cao nhất khoảng 184.9 μV/K ở 1073 K), nguyên nhân có thể do nồng độ hạt tải giảm và kết quả này phù hợp với sự giảm của độ dẫn điện theo nhiệt độ (bán dẫn suy biến hoặc gần kim loại).

Hệ số công suất được xác định bằng biểu thức PF = $S^2\sigma$, với S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện [13]. Hình 2c cho thấy kết quả hệ số công suất của mẫu ZnO_N$_2$ có giá trị cao hơn ở hầu hết các điểm nhiệt độ, giá trị hệ số công suất tương ứng của mẫu ZnO_N$_2$ và mẫu ZnO 173.6 và 30.6 μW/mK^2 ở 323 K, tăng khoảng 5 lần so với mẫu ZnO. Mẫu ZnO_N$_2$ có có hệ số công suất đạt giá trị cao nhất khoảng 1043.7 μW/mK^2 ở 1073 K. Khi tăng nhiệt độ, giá trị PF có xu hướng tăng theo, kết quả này phù hợp với kết quả độ dẫn điện và hệ số Seebeck đã trình bày ở trên.



Hình 3: Độ dẫn nhiệt của mẫu ZnO và mẫu ZnO_N$_2$

Độ dẫn nhiệt được xác định thông qua biểu thức $\kappa = \alpha\rho C_p$, với α là độ khuếch tán nhiệt, ρ là trọng lượng riêng và C_p là nhiệt dung riêng [13]. Từ kết quả biểu diễn ở Hình 3 cho thấy độ dẫn nhiệt của hai mẫu vật liệu có giá trị tương đương nhau ở tất cả các điểm nhiệt độ và có xu hướng giảm dần khi tăng nhiệt độ, nguyên nhân có thể do nồng độ hạt tải giảm theo nhiệt độ. Trong vật liệu ZnO độ dẫn nhiệt do mạng tinh thể chiếm vai trò ưu thế [14]. Trong trường hợp này, sự thay đổi không đáng kể của cấu trúc mạng tinh thể dẫn đến sự thay đổi không đáng kể của độ dẫn nhiệt, điều này được thể hiện rõ ràng trong kết quả phân tích XRD ở trên. Như vậy, quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N$_2$ không làm ảnh hưởng đến độ dẫn nhiệt của mẫu.



Hình 4: Hệ số phẩm chất nhiệt điện của mẫu ZnO và mẫu ZnO_N$_2$

Chỉ số phẩm chất nhiệt điện (ZT) được xác định

bằng biểu thức ZT = $S^2\sigma T/\kappa$ = PF.T/κ. Hình 4 thể hiện sự chênh lệch giữa chỉ số ZT của mẫu ZnO_N_2 và mẫu ZnO. Cụ thể, giá trị ZT tương ứng của mẫu ZnO_N_2 và mẫu ZnO 0.194 và 0.04 ở 1073 K cho thấy mẫu ZnO_N_2 có ZT cao hơn gần 5 lần so với mẫu ZnO. Có thể thấy rằng quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 đã cải thiện chỉ số phẩm chất nhiệt điện của vật liệu.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công vật liệu ZnO bằng phương pháp nung thiêu kết ở nhiệt độ cao. Đồng thời khảo sát ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 đã góp phần cải thiện chất lượng tinh thể, từ đó cải thiện tính chất điện và tính chất nhiệt điện của vật liệu. Cụ thể, quá trình xử lý nhiệt trong môi trường N_2 đã làm tăng nồng độ hạt tải, từ đó cải thiện độ dẫn điện (tăng 4 lần), hệ số Seebeck (tăng 15%), hệ số công suất (PF) (tăng hơn 5 lần) và chỉ số phẩm chất nhiệt điện (ZT) (tăng gần 5 lần).

Lời cảm ơn

Đề tài nghiên cứu này được thực hiện thông qua tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐTĐL.CN-23/18).

Tài liệu tham khảo

1. Ohtaki, J. Ceram. Soc. Jpn., 119, pp. 770-775 (2011).
2. Zhao, Y.; Yan, Y.; Kumar, A.; Wang, H.; Porter, W. D.; Priya, S., J. Appl. Phys., 112, pp. 034313-034316 (2012).
3. Nong, N. V.; Pryds, N., Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol., 4, pp. 023002-023008 (2013).
4. Walia, S.; Balendhran, S.; Nili, N.; Zhuiykov, S.; Rosengarten, G.; Wang, Q. H.; Bhaskaran, M., Prog. Mater. Sci., 58, pp. 1443-1489 (2013) .
5. Nag, A.; Shubha, V., J. Electron. Mater., 43 (4), pp. 962 977 (2014).
6. Ren, G.; Lan, J.; Zeng, C. C.; Liu, Y. J.; Zhan, B.; Butt, S.; Lin, Y. H.; Nan, C. W., JOM, 67 (1), pp. 211-221 (2015).
7. Han, L.; Nong, N. V.; Hung, L. T.; Holgate, T.; Pryds, N.; Ohtaki, M.; Linderoth, S., J. Alloys Compd., 555, pp. 291-296 (2013).
8. Han, L.; Nong, N. V.; Zhang, W.; Hung, L. T.; Holgate, T.; Tashiro, K.; Ohtaki, M.; Pryds, N.; Linderoth, S., RSC Adv., 4, pp. 12353-12361 (2014).
9. D. Champier, Energy Convers. Manag., 140, pp. 167-181 (2017).
10. S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, B. Li, Renew. Sustain. Energy Rev., 65, pp. 698-726 (2016).
11. M. Ohtaki, K. Arika, K. Yamamoto, J. Electron. Mater., 38, pp. 1234-1238 (2009).
12. N. H. T. Nguyen, T. H. Nguyen, Y. Liu, M. Aminzare, A. T. T. Pham, S. Cho, D. P. Wong, K. H. Chen, T. Seetawan, N. K. Pham, H. K. T. Ta, V. C. Tran, T. B. Phan, ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, pp. 33916-33923 (2016).
13. T. Tian, L. Cheng, L. Zheng, J. Xing, H. Gu, S. Bernik, H. Zeng, W. Ruan, K. Zhao, G. Li, Acta Mater., 119, pp. 136-144 (2016).
14. Zhao, Y., Yan, Y., Kumar, A., Wang, H., Porter, W. D., & Priya, S. J. Appl. Phys. 112, 034313 (2012).

CẢM BIẾN ĐIỆN HÓA SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ ĐO KHÍ O_2 NHẰM ỨNG DỤNG CHO ĐIỀU KHIỂN ĐỐT CHÁY NHIÊN LIỆU

Hồ Trường Giang[1,*], Đoàn Tuấn Anh[1], Nguyễn Phúc Hải[1], Phạm Quang Ngân[1], Nguyễn Trung Hiếu[1], Giang Hồng Thái[1], Nguyễn Trọng Thành[1], Nguyễn Đức Thọ[2], Đỗ Thị Anh Thư[1], Nguyễn Ngọc Toàn[1], Đỗ Thanh Trung[1], Phạm Đình Tuân[3], Nguyễn Đức Văn[1], Lê Ngọc Thành Vinh[1]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
[2]Quỹ Đổi mới Công nghệ Quốc gia, số 39 Trần Hưng Đạo, Hoàn Kiếm, Hà Nội.[3]Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, số 144 Xuân Thủy, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: gianght@ims.vast.ac.vn

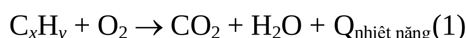
Tóm tắt:

Cảm biến khí đo O_2 kiểu điện hóa hoạt động nhiệt độ cao được ứng dụng phổ biến trong điều khiển phản hồi cho quá trình đốt cháy nhiên liệu của nhiều ngành công nghiệp. Cảm biến điện hóa đo khí O_2 thương mại thông dụng có cấu trúc gồm lớp điện ly YSZ (ZrO_2 pha tạp Y_2O_3) và hai điện cực kim loại Pt. Cảm biến loại này được thiết kế khi hoạt động với một điện cực Pt ở trong môi trường khí so sánh (biết trước nồng độ khí O_2) và điện cực còn lại đặt trong môi trường khí cần xác định nồng độ khí O_2. Hiện nay, các nhà nghiên cứu đang quan tâm phát triển loại cảm biến điện hóa có khả năng hoạt động trực tiếp trong môi trường khí cần xác định nồng độ O_2 mà không cần thêm môi trường khí so sánh. Một cách tiếp cận được nghiên cứu phổ biến là một điện cực Pt được bổ sung thêm lớp đệm oxit kim loại nhằm khống chế sự khuếch tán khí O_2 đến biên tiếp giáp "điện cực - chất điện ly" để tham gia phản ứng điện hóa, từ đó điều khiển được tín hiệu lối ra của cảm biến phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2. Công trình này trình bày các kết quả nghiên cứu chế tạo cảm biến điện hóa với cấu hình Pt/YSZ/Pt-$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$-Pt và các đặc trưng nhạy khí. Tín hiệu lối ra của cảm biến thể hiện đáp ứng tốt và phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2 trong dải từ 0 - 20% thể tích trong vùng nhiệt độ khảo sát từ 500 đến 800 ^oC.

Từ khóa: Vật liệu đa oxit kim loại, chất điện ly YSZ, cảm biến điện hóa hoạt động nhiệt độ cao, cảm biến điện hóa kiểu giới hạn dòng.

GIỚI THIỆU

Nhiên liệu hóa thạch (than, xăng dầu, khí đốt) hiện được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp lớn như nhiệt điện, sản xuất xi-măng, sản xuất sắt-thép, sản xuất gạch-gốm, công nghiệp ôtô, v.v… [1-3]. Quá trình đốt cháy nhiên liệu xảy ra phản ứng hóa học giữa nhiên liệu (thành phần chứa C và H) với khí Oxy để sinh ra năng lượng nhiệt, phản ứng điển hình như sau:



$$C_xH_y + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + Q_{\text{nhiệt năng}} \quad (1)$$

Tuy vậy, thực tế rất khó tối ưu hóa cho phản ứng cháy (1), do nhiều nguồn nhiên liệu khác nhau, cấu trúc buồng đốt khác nhau dẫn đến không đạt được tỉ lệ phù hợp giữa nhiên liệu và khí Oxy tham gia trong quá trình cháy. Giải pháp phổ biến áp dụng trong thực tế cho vấn đề này là phân tích khí O_2 trực tiếp trong buồng đốt hoặc trong môi trường khí thải ngay sau quá trình đốt cháy nhiên liệu, từ đó đưa ra điều khiển phản hồi việc cấp nhiên liệu là hiệu quả để tối ưu hóa đốt cháy nhiên liệu và giảm khí phát thải độc hại ra môi trường [4,5].

Thực tế, cảm biến điện hóa trên cơ sở chất điện ly YSZ (ZrO_2 pha tạp Y_2O_3) phân tích khí O_2, hoạt động ở nhiệt độ cao đã được ứng dụng trong điều khiển phản hồi quá trình đốt cháy nhiên liệu [5,6]. Cảm biến điện hóa thương mại phân tích khí O_2 thông thường có cấu trúc gồm lớp điện ly YSZ và hai điện cực kim loại Pt. Cảm biến loại này được thiết kế với một điện cực Pt ở trong môi trường khí so sánh (ví dụ lấy môi trường không khí với nồng độ khí O_2 là 20% thể tích) và điện cực còn lại đặt trong môi trường khí cần phân tích. Hiện tại, hướng nghiên cứu phát triển loại cảm biến điện hóa này với khả năng hoạt động không cần môi trường khí so sánh nhận được sự quan tâm lớn [7-9]. Một cách tiếp cận được nghiên cứu khá phổ biến là một điện cực Pt được bổ sung thêm lớp đệm oxit kim loại xốp đóng vai trò khống chế sự khuếch tán khí O_2 đến biên tiếp giáp của "điện cực - chất điện ly" để tham gia phản ứng điện hóa, từ đó điều khiển được tín hiệu lối ra của cảm biến phụ thuộc

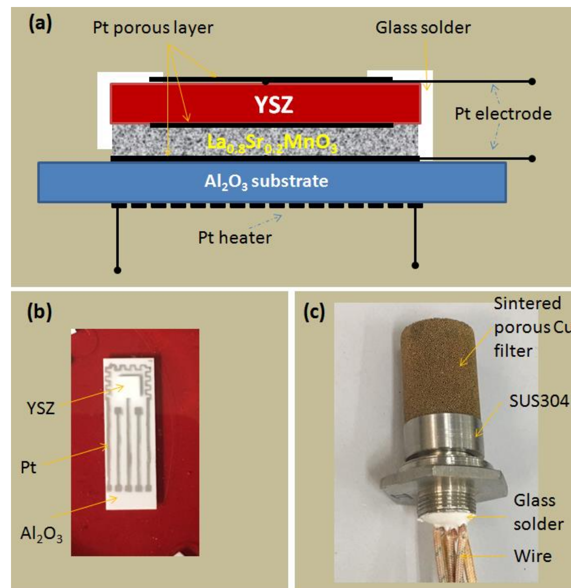
tuyến tính vào nồng độ khí O_2 trong môi trường đo. Cảm biến điện hóa này vì thế được gọi theo nghĩa giới hạn dòng. Ưu điểm của cảm biến này là hoạt động trực tiếp trong môi trường khí nhiệt độ cao, không cần môi trường so sánh và tín hiệu lối ra (cường độ dòng điện) phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ khí O_2.

Yêu cầu về oxit kim loại dùng cho điện cực cảm biến điện hóa YSZ kiểu giới hạn dòng ngoài tính ổn định trong môi trường khắc nghiệt (nhiệt độ cao, có tác nhân oxy hóa/khử) thì cần có cả độ dẫn ion (O^{2-}) và dẫn điện tử tốt. Vật liệu điện cực dựa trên cơ sở các oxit đa kim loại được quan tâm nhiều do có sự phong phú về tính dẫn điện hỗn hợp (hạt tải ion và điện tử). Ví dụ điển hình có thể kể đến như $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$ [7], $(La_{0.4}Ce_{0.6}O_2)_{0.96}(FeO_{1.5})_{0.04}$ [8], $CaZr_{0.7}M_{0.3}O_3$ (với M = Fe, Cr và Co) [10], $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ [11], $LaSrMnO_3$ [12-14]. Oxit $LaMnO_{3+\delta}$ được biết có tính bền nhiệt và tính dẫn ion O^{2-} tốt trong hệ vật liệu oxit perovskite đất hiếm kim loại chuyển tiếp 3*d* [15]. Tính chất này là do oxy linh động trong mạng tinh thể của vật liệu này (giá trị δ có thể nhận giá trị dương hoặc âm [16]). Mặt khác, hệ vật liệu oxit perovskite đất hiếm kim loại chuyển tiếp 3*d* cũng dễ điều khiển để tăng độ dẫn điện khi thay thế một phần nguyên tố đất hiếm bằng kim loại hóa trị II (như Sr, Ca, Mg,...) [16]. Do đó, oxit perovskite trên cơ sở $LaMnO_3$ là vật liệu được quan tâm nhiều cho điện cực cảm biến điện hóa YSZ đo khí O_2 kiểu giới hạn dòng [11-14].

Công trình này nghiên cứu về cảm biến điện hóa YSZ kiểu hạn dòng sử dụng điện cực $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ đo khí O_2 ở nhiệt độ cao. Ý tưởng chính ở đây là chọn oxit perovoskite trên cơ sở $LaMnO_3$ với việc thay thế một phần La^{3+} bằng Sr^{2+} để tăng cường cả về có tính dẫn ion O^{2-} và dẫn điện tử, từ đó dẫn đến tăng đáp ứng khí O_2 khi sử dụng trong điện cực cảm biến YSZ.

THỰC NGHIỆM

Vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ được chế tạo bằng phương pháp đốt cháy dung dịch. Hỗn hợp phản ứng gồm 3,4643 g muối $La(NO_3)_3$, 0,4233 g muối $Sr(NO_3)_2$, 2,5101 g muối $Mn(NO_3)_2$ và 2,0043 g glyxin được cho vào một cốc thủy tinh chịu nhiệt dung tích 1 lít, thêm 20 ml nước cất hai lần và khuấy nhẹ ở 70 °C trong 30 phút cho đến khi tạo gel nhớt. Sau đó tiếp tục vừa khuấy vừa cấp nhiệt trên bếp ở nhiệt độ 200 °C cho đến khi nước bốc hơi để lại một chất lỏng sệt màu nâu đậm. Tiếp tục cấp nhiệt, chất lỏng nổi bọt khắp đáy cốc, rồi điểm bắt cháy xuất hiện sau đó cháy lan ra toàn bộ cốc. Khi cháy hết, ngọn lửa tắt thu được vật liệu xốp màu đen. Tiếp tục gia nhiệt thêm 10 phút và để nguội tự nhiên. Sản phẩm sau khi chế tạo được nghiền để thu được vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ dạng bột mịn. Bột $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sau khi chế tạo được trộn với chất hữu cơ để tạo thành hồ cho in lớp điện cực của cảm biến.



Hình 1: Minh họa mặt cắt ngang cấu trúc (a), ảnh chụp đế Al_2O_3 với điện cực Pt (b) và ảnh chụp linh kiện đã đóng vỏ (c) của cảm biến đo khí O_2 kiểu giới hạn dòng.

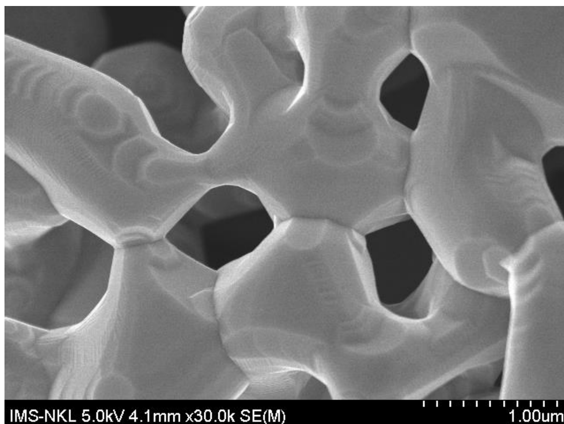
Bột YSZ (ZrO_2 + 8 %mol Y_2O_3) được ép với áp lực 5 tấn/cm^2 thành tấm YSZ mỏng chiều dày cỡ 0,1 mm, sau đó được nung ở nhiệt độ 1300 °C trong 5 h. Tấm YSZ được cắt laze thành nhiều đế YSZ hình vuông với kích thước 3 mm × 3 mm. Hồ Pt được in phủ trên cả hai mặt của đế YSZ, sau đó ủ ở 1000 °C trong 2 h để tạo thành hai điện cực với kích thước bề mặt 2 mm × 2 mm và đồng tâm với đế YSZ. Hồ $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ được phủ lên toàn bộ bề mặt của điện cực Pt phía trên và sau đó cấu trúc được nung ở 1300 °C trong 5 h. Dây Pt (đường kính 50 μm) được gắn với điện cực Pt và điện cực $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$–Pt bằng cách phủ hồ Pt và nung 1000 °C trong 1 h. Cấu trúc linh kiện được phủ keo chịu nhiệt ở mặt cạnh để thu được linh kiện cho khảo sát đặc trưng nhạy khí. Hình 1 minh họa cấu trúc mặt cắt ngang linh kiện (a), ảnh chụp đế Al_2O_3 với điện cực Pt (b) và linh kiện đã đóng vỏ (c) của cảm biến đo khí O_2 kiểu giới hạn dòng. Ở đó, phần chính của cảm

biến được thiết kế gồm lớp YSZ, các điện cực xốp Pt, điện cực xốp $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$, đế Al_2O_3, lò vi nhiệt Pt, và lớp keo chịu nhiệt độ cao.

Hình thái học bề mặt điện cực $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ được khảo sát bằng hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800), phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens D5005) được sử dụng để nghiên cứu cấu trúc tinh thể của vật liệu. Đặc trưng nhạy khí của cảm biến được khảo sát ở trong buồng có thể tích 5 dm^3. Khí O_2 được trộn (thông qua khống chế lưu lượng từ các nguồn khí chuẩn) với khí N_2 để tạo các nồng độ khí O_2 khác nhau cho khảo sát. Một nguồn thế được dùng để đặt điện thế vào hai đầu điện cực của cảm biến và dòng điện thay đổi tương ứng được ghi nhận qua thiết bị Keithley 2700.

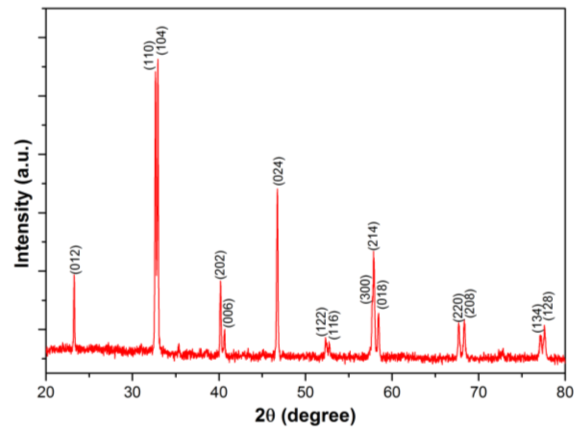
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là ảnh SEM bề mặt lớp màng $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sau khi nung 1300 ^oC trong 5 giờ. Kết quả này cho thấy các hạt $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ đã kết dính vào nhau và bề mặt màng xốp với các khoang trống được hình thành. Với cấu trúc này, lớp màng $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sẽ có thể đảm bảo cho khí khuếch tán và trao đổi hạt tải với điện cực.

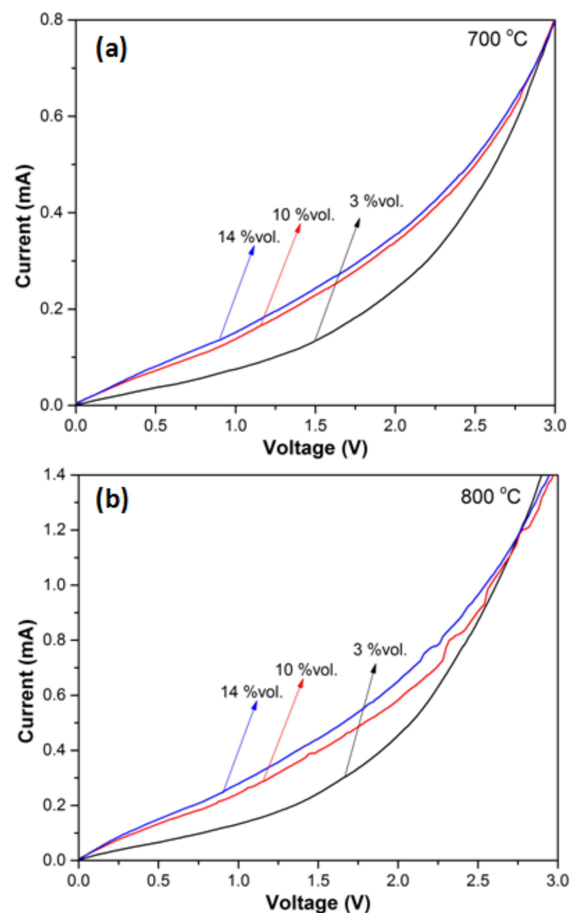


Hình 2: Ảnh SEM bề mặt màng $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ trên đế YSZ sau khi nung ở 1300 ^oC.

Hình 3 là giản đồ nhiễu xạ tia X của lớp màng $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sau khi nung 1300 ^oC trong 5 giờ. Kết quả này cho thấy mẫu màng vật liệu $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ đơn pha tinh thể với các đỉnh đặc trưng tương ứng chỉ số (*hkl*) lần lượt là (012), (110), (104), (202), (006), (024), (122), (116), (300), (214), (018), (220), (206), (134) và (126). Các đỉnh nhiễu xạ tia X sắc nét minh họa độ kết tinh cao của vật liệu, thể hiện cấu trúc tinh thể đơn tà của pha $LaMnO_3$ tương ứng số thẻ JCPDS: 00-004-1100.



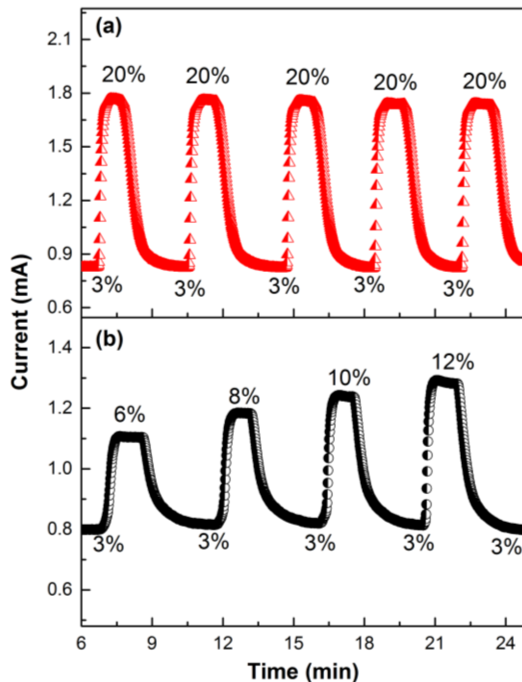
Hình 3: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ sau khi nung 1300 ^oC trong 5 h.



Hình 4: Đường *I-V* của cảm biến khảo sát trong môi trường 3, 10 và 14 % khí O_2 tại nhiệt độ 700 ^oC (a) và 800 ^oC (b).

Hình 4 minh họa các đường *I-V* điển hình của cảm biến khi được khảo sát ở các nồng độ khí O_2 3, 10 và 14% tại hai nhiệt độ hoạt động 700 và 800 ^oC. Kết quả này cho thấy vùng điện áp cho biến đổi cường độ dòng điện lớn nhất theo nồng độ khí O_2 là trong khoảng 0,5 – 2,5 V. Tại nồng độ khí O_2 cố định, khi nhiệt độ hoạt động tăng thì

cường độ dòng điện tăng do độ linh động các ion O^{2-} tăng lên.

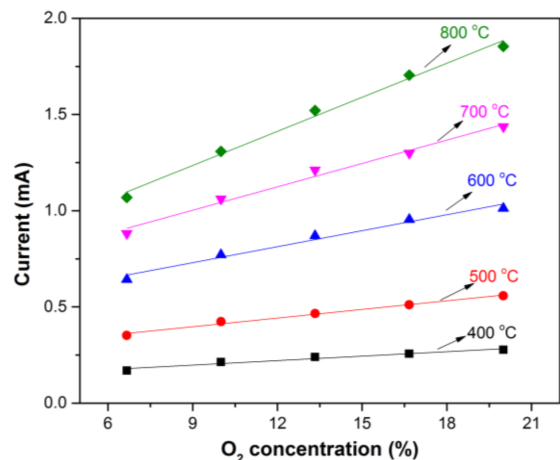


Hình 5: Đáp ứng cường độ dòng điện của cảm biến tại 800 °C theo các chu kỳ 3/20 % khí O_2 (a), và theo các nồng độ khí O_2 (b).

Hình 5 là kết quả đáp ứng dòng điện của cảm biến theo các chu kỳ 3/20 % thể tích khí O_2, và theo các nồng độ khí O_2 là 3, 6, 8, 10 và 12 % khi khảo sát ở nhiệt độ hoạt động 800 °C. Kết quả cho thấy cảm biến thể hiện sự đáp ứng dòng điện rõ ràng theo các nồng khí O_2 và cũng chứng tỏ cảm biến có độ lặp lại tốt với nhiều chu trình đo. Từ các kết quả khảo sát đáp ứng dòng điện theo các nồng độ khí O_2 tại các nhiệt độ hoạt động khác nhau, các đường dòng đáp ứng của cảm biến phụ thuộc vào nồng độ khí O_2 được tính toán và minh họa trên Hình 6.

Các đường đặc trưng điện áp lối ra phụ thuộc tuyến tính tốt vào nồng độ khí O_2. Khi nhiệt độ hoạt động tăng độ dốc của đường này tăng, kết quả này chứng tỏ độ nhạy của cảm biến tăng theo nhiệt độ hoạt động.

Bảng 1 trình bày giá trị các tham số cơ bản của cảm biến khi khảo sát ở các nhiệt độ hoạt động khác nhau. Ở đây, τ_{res} là thời gian đáp ứng và τ_{rec} là thời gian hồi phục (các giá trị này được lấy khi cường độ dòng điện đáp ứng đạt 90% giá trị bão hòa). Độ nhạy của cảm biến được tính theo độ dốc của các đường đáp ứng trên Hình 6. Kết quả trên Bảng 1 thể hiện độ nhạy của cảm biến tăng khá mạnh theo nhiệt độ hoạt động và thời gian hồi đáp có xu hướng giảm nhẹ theo sự tăng nhiệt độ hoạt động.



Hình 6: Cường độ dòng điện lối ra của cảm biến phụ thuộc vào nồng độ khí O_2 khi khảo sát ở các nhiệt độ hoạt động 400, 500, 600, 700 và 800 °C.

Bảng 1: Tham số đặc trưng nhạy khí .

Nhiệt độ (°C)	Độ nhạy (μA/%vol)	τ_{res} (s)	τ_{rec} (s)
400	2,7	15	27
500	5,2	14	26
600	9,7	12	25
700	14,2	12	25
800	20,6	11	25

Như vậy, nhiệt độ hoạt động của cảm biến tăng sẽ cho ưu điểm về tham số độ nhạy và tham số thời gian hồi đáp. Ngoài ra, khi cảm biến hoạt động ở nhiệt độ cao, hiệu ứng ảnh hưởng chéo của các khí khác đến tín hiệu lối ra của cảm biến sẽ giảm, có nghĩa là độ chọn lọc của cảm biến tăng, và ưu điểm nữa là cảm biến có thể hoạt động trực tiếp trong môi trường khí có nhiệt độ cao. Tuy vậy, chúng ta cũng nhận thấy khi tăng nhiệt độ hoạt động sẽ đi kèm với những hạn chế như công suất tiêu thụ lớn, lớp vỏ dễ hư hỏng, và những thay đổi về vi cấu trúc trong điện cực oxit kim loại (ở đây là $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) sẽ làm mất tính ổn định của cảm biến theo thời gian hoạt động.

KẾT LUẬN

Cảm biến đo khí O_2 kiểu hạn dòng với cấu hình Pt/YSZ/Pt-$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$-Pt đã được chế tạo và khảo sát các đặc trưng. Cảm biến đã thể hiện đáp ứng dòng điện phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ

khí O_2 tại các nhiệt độ khảo sát trong vùng 400 - 800 ^oC. Độ nhạy của cảm biến tăng theo nhiệt độ hoạt động. Cảm biến loại này đã minh chứng cho khả năng ứng dụng phân tích khí O_2 trực tiếp trong môi trường khí thải nhiệt độ cao.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí từ Chương trình nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ năng lượng (mã số đề tài KC.05.13/16-20).

Tài liệu tham khảo

1. Y. H. Kiang, Academic Press (2018).

2. D. L. Summerbell, C. Y. Barlow, J. M. Cullen, Journal of Cleaner Production, 135, 1327-1339, (2016).

3. M. Hook, K. Aleklett, International Journal of Energy Research, 34, 848–864, (2010).

4. S. Zhuiykov, N. Miura, Sensors and Actuators B, 121, 639-651, (2007).

5. M. V. Twigg, Applied Catalysis B, 70, 2-15, (2007).

6. S. Akabar, P. Dutta, C. Lee, Journal of Applied Ceramic Technology, 3, 301-311, (2006).

7. F. Zhou, X. Song, X. Zhou, J. Gao, J. Bao, Z. Tian, S. An, CCeramics International, 45, 12060-12065, (2019).

8. C. Wang, T. Liu, J. Li, Y. Mo, M. Yi, J. Yu, X. Wang, H. Jin, Journal of Alloys and Compounds, 743, 479-484, (2018).

9. F. Schubert, S. Wollenhaupt, J. Kita, G. Hagen, R. Moos, Journal of Sensors and Sensors System 5, 25-32, (2016).

10. X. Wang, T. Liu, J. Yu, Y. Mo, M. Yi, J. Li, L. Li, Sensors and Actuators B, 266, 455-462, (2018).

11. J. Zou, Q. Lin, C. Cheng, X. Zhang, Q. Jin, H. Jin, J. Wang, J. Jian, T. Kimizuka, Sensors, 18, 2155, (2018).

12. C. Wang, T. Liu, X. Wang, J. Li, H. Jin, J. Yu, M. Yi, Y. Mo, Sensors and Actuators B, 270, 518-524, (2018).

13. W. Yinlin, W. Ling, L. Fushen, Z. Yanqin, Key Engineering Materials, 368-372, 263-264, (2008)).

14. D. Lei, J. Pengpeng, J. Huiming, X. Guijiu, X. Tingxian, Journal of the Chinese Ceramic Society 37, (2009).

15. S. P. Jiang, S. Zhang, Y. D. Zhen, Materials Science and Engineering B, 119, 80-86, (2005).

16. M. A. Pena, J. L. G. Fierro, Chemical Reviews, 101, 1981-2017, (2001).

CHẾ TẠO CẤU TRÚC NANO LAI VÔ CƠ - HỮU CƠ NiO/PPy ĐỊNH HƯỚNG TĂNG CƯỜNG NHẠY KHÍ NH_3 TẠI NHIỆT ĐỘ PHÒNG

Hoàng Thị Hiến[1,2,3], Ngô Thành Hiếu[1], Phạm Quang Ngân[1], Giang Hồng Thái[1], Đỗ Thị Anh Thư[1], Đỗ Thanh Trung[1], Lê Ngọc Thành Vinh[1], Mẫn Minh Tân[4], Trần Trung[3], Hồ Trường Giang[1,2,*]

[1]Viện Khoa học Vật liệu, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
[2]Học viện Khoa học và Công nghệ, số 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội;
[3]Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Dân Tiến, Khoái Châu, Hưng Yên.
[4]Viện Nghiên cứu Lý thuyết và Ứng dụng - Trường Đại học Duy Tân, Hà Nội;

*Email: gianght@ims.vast.ac.vn

Tóm tắt:

Trong công trình này, màng với cấu trúc nano lai NiO và polypyrrole (PPy) được chế tạo trên đế Al_2O_3 bằng một quá trình trùng hợp hóa học pyrrole từ pha hơi đơn giản sử dụng muối xúc tác $FeCl_3$. Cấu trúc lai NiO/PPy được chế tạo nhằm định hướng tăng cường nhạy khí NH_3 ở nhiệt độ phòng. Ở đây, hạt nano NiO với kích thước cỡ 20 nm sử dụng đã được chế tạo từ phương pháp thủy nhiệt. Cấu trúc nano lai NiO/PPy được phân tích các đặc trưng qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM), giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD), và phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Các kết quả nghiên cứu này đã minh chứng cho việc chế tạo thành công cấu trúc lai vô cơ – hữu cơ NiO và PPy. Đặc trưng nhạy khí NH_3 của màng NiO/PPy đã được khảo sát trong dải nồng độ 0 – 400 ppm tại nhiệt độ phòng (25 °C). Cấu trúc lai NiO/PPy này đã tăng cường đáng kể độ đáp ứng khí NH_3 khi so sánh với các mẫu vật liệu PPy và NiO riêng lẻ.

Từ khóa: Nano-oxit NiO, polypyrrole (PPy), cấu trúc nano lai vô cơ – hữu cơ NiO/PPy.

GIỚI THIỆU

Amoniac là chất hóa học có công thức phân tử là NH_3 được ứng dụng chủ yếu trong nhiều ngành công nghiệp như sản xuất phân đạm, axit nitric, làm chất sinh hàn,... Với đặc tính ăn mòn kim loại, NH_3 dễ rò rỉ, phát thải ra môi trường từ các ngành công nghiệp này, nó làm ô nhiễm môi trường không khí, độc hại với sức khỏe thậm chí gây tử vong cho con người. Vì vậy, việc phát hiện và đo nồng độ khí NH_3 có ý nghĩa quan trọng để có thể đưa giải pháp kịp thời hạn chế những rủi ro này. Ngoài ra, gần đây việc phân tích khí NH_3 từ khí thở giúp chẩn đoán sức khỏe con người được các nhà khoa học rất quan tâm [1].

Cảm biến phát hiện khí NH_3 thường được quan tâm nghiên cứu sử dụng các vật liệu cấu trúc nano trên cơ sở các oxit kim loại như SnO_2, ZnO, TiO_2, WO_3,… [2]. Tuy vậy, các cảm biến dựa trên các oxit kim loại này cần hoạt động ở nhiệt độ cao (có thể lên đến 500 °C). Khi đó chúng cần có bộ phận cung cấp và khống chế nhiệt độ. Hơn nữa, khi hoạt động nhiệt độ cao trong thời gian dài, các nano-oxit kim loại có thể bị thay đổi về hình thái, cấu trúc, dẫn đến giảm độ ổn định của cảm biến. Gần đây, một cách tiếp cận khác được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm là sử dụng vật liệu polyme dẫn cho cảm biến nhạy khí NH_3 hoạt động tại nhiệt độ phòng. Ngoài ra, các cấu trúc nano lai giữa polyme dẫn với oxit kim loại, kim loại quý hay nano-cacbon (CNT, Graphene) đem lại nhiều kết quả thú vị về tính chất nhạy khí không chỉ riêng khí NH_3.

Các polyme dẫn như polyaniline (PANI) và polypyrrole (PPy) được biết đến là các vật liệu có đặc tính nhạy khí tốt tại nhiệt độ phòng. Các vật liệu tổ hợp lai vô cơ - hữu cơ trên cơ sở PPy hay PANi đã được nghiên cứu mạnh mẽ trong thời gian gần đây. Ví dụ, Yuxiang và các đồng nghiệp [3] đã chế tạo thành công cấu trúc lõi (dây Si) với vỏ (hạt PPy) cho nhạy khí NH_3 tại nhiệt độ phòng. Jianhua và các đồng nghiệp [4] đã tạo cấu trúc lai PPy/WO_3 để tạo thành chuyển tiếp *p-n* cho độ nhạy cao với khí trietylamin tại nhiệt độ phòng. Hamayun và các đồng nghiệp [5] đã nghiên cứu cấu trúc lai PPy/V_2O_5 cho độ nhạy cao với khí NH_3. Đặc biệt, bài tổng quan về ứng dụng vật liệu lai vô cơ - hữu cơ cho cảm biến khí đã được Kaushik và các đồng nghiệp thể hiện ở trong công trình [2].

Các cấu trúc lai vô cơ - hữu cơ thường được chế

tạo bằng hai phương pháp polyme hóa điện hóa và polyme hóa hóa học [2]. Phương pháp điện hóa phù hợp hơn cho vật liệu vô cơ có độ dẫn điện tốt. Trong khi phương pháp polyme hóa hóa học sử dụng chất xúc tác được dùng phổ biến cho chất vô cơ có độ dẫn kém. Trong đó, xúc tác muối $FeCl_3$ dễ dàng cho chế tạo PANI và PPy từ quá trình trùng hợp hóa học từ pha hơi sẽ là thuận lợi cho chế tạo các cấu trúc lai với các chất vô cơ như oxit kim loại.

Trên cơ sở xu hướng nghiên cứu đó, công trình này trình bày những kết quả nghiên cứu ban đầu về chế tạo vật liệu lai vô cơ - hữu cơ NiO - PPy bằng phương pháp trùng hợp hóa học đơn giản và nghiên cứu đặc trưng nhạy khí NH_3 ở nhiệt độ phòng. Ý tưởng chính ở đây là thực hiện quá trình polyme hóa PPy từ pha hơi monome Py sau khi đã phủ xúc tác $FeCl_3$ lên các hạt nano oxit kim loại NiO. Đồng thời chúng tôi cũng đặt mục tiêu tìm hiểu ảnh hưởng của việc "lai" giữa PPy và NiO lên các đặc trưng cơ bản của vật liệu và đặc trưng nhạy khí.

THỰC NGHIỆM

Bột NiO với các hạt kích thước cỡ 20 nm chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt được sử dụng cho chế tạo vật liệu lai với PPy.

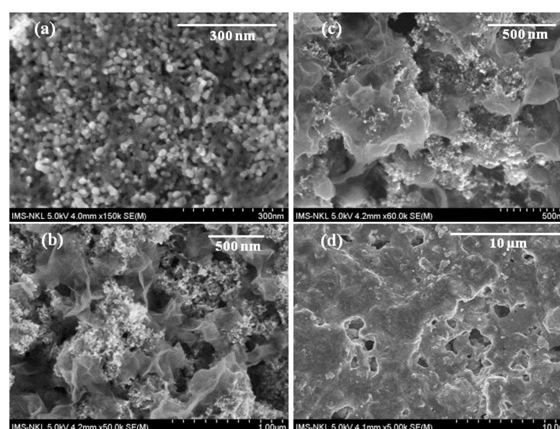
Chế tạo vật liệu nano NiO: muối $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ và urê $CO(NH_2)_2$ được sử dụng làm hóa chất ban đầu trong tổng hợp vật liệu nano NiO bằng phương pháp thủy nhiệt. Hòa tan riêng 1,453 g muối $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ và 1,501 g urê $CO(NH_2)_2$ trong 25 ml nước cất để thu được một dung dịch có màu xanh lam và một dung dịch trong suốt. Dung dịch urê được nhỏ từ từ vào dung dịch muối $Ni(NO_3)_2$, duy trì khuấy trộn ở nhiệt độ phòng trong 30 phút để thu được một hỗn hợp dung dịch đồng nhất. Chuyển hỗn hợp dung dịch vào bình teflon và thực hiện quá trình thủy nhiệt tại 120 $^{\circ}$C trong 1 giờ. Bình thủy nhiệt sau đó được để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Kết tủa được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất và cồn, và sau đó sấy ở 80 $^{\circ}$C trong 4 h, ủ ở 300 $^{\circ}$C trong 2 giờ thu được sản phẩm bột màu đen nano-oxit NiO.

Bột NiO được trộn với dung môi hữu cơ (α-terpineol) để tạo thành hồ, sau đó phủ hồ NiO này lên đế Al_2O_3 đã tích hợp điện cực Pt [6]. Cấu trúc này được nung 500 $^{\circ}$C trong 4 giờ, thu được màng NiO có chiều dày cỡ 10 µm (xác định bằng thiết bị đo chiều dày Alpha-Step IQ Profiler) trên đế Al_2O_3. Tiếp theo, nhỏ dung dịch muối $FeCl_3$ với các nồng độ khác nhau (0,2 ÷ 1,5 M) bằng micropipette lên lớp NiO đã chế tạo trên đế Al_2O_3. Các đế này tiếp theo được đặt trong buồng phản ứng (thể tích 200 ml) được kết nối qua một van đóng/mở với một buồng hình trụ (thể tích 1 lít, nhiệt độ 10 $^{\circ}$C) có chứa pyrrole để thực hiện quá trình trùng hợp hóa học từ pha hơi trong 30 phút. Các cấu trúc này được rửa trong nước cất nhiều lần để loại bỏ các muối $FeCl_3$ dư và tạp chất khác, tiếp đến chúng được sấy khô ở 50 $^{\circ}$C trong 1 giờ để thu được lớp màng vật liệu lai NiO/PPy trên đế Al_2O_3.

Lớp màng NiO/PPy được nghiên cứu các đặc trưng cơ bản gồm hình thái học bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM, Hitachi S-4800), cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD, Siemens D5005 sử dụng bức xạ K_α của đồng Cu với bước sóng 1,5406 Å), cấu trúc hóa học của vật liệu bằng phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR, Shimadzu, IRAffinity-1S).

Tính chất nhạy khí được thực hiện bằng việc khảo sát đáp ứng điện trở của màng NiO/PPy theo các nồng độ khí NH_3 (45, 90, 180 và 350 ppm) tại nhiệt độ phòng (25 $^{\circ}$C). Nồng độ khí dùng cho nghiên cứu được chuẩn hóa theo phương pháp trộn thể tích thông qua khống chế lưu lượng từ các nguồn khí chuẩn gồm không khí (80% thể tích N_2 + 20% thể tích O_2), và khí NH_3 (5% thể tích trong N_2).

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

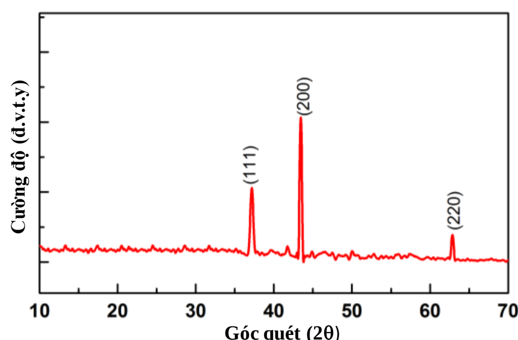


Hình 1: Ảnh SEM bề mặt các màng NiO/PPy khi sử dụng dung dịch $FeCl_3$ với các nồng độ 0,02 M (a), 0,04 M (b) và 0,06 M (c); và màng PPy với $FeCl_3$ 1,5 M (d).

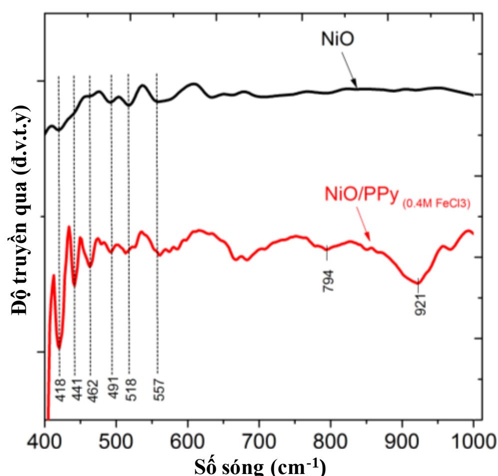
Hình 1 là ảnh SEM bề mặt các màng NiO/PPy khi polyme hóa sử dụng xúc tác $FeCl_3$ với các nồng độ lần lượt là 0,02 M (a), 0,04 M (b) và 0,06 M (c); và màng PPy (không "lai" với NiO) khi sử dụng dung dịch $FeCl_3$ với nồng độ 1,5 M (d).

Kết quả trong Hình 1a thể hiện các hạt NiO đồng đều với hình dạng tựa cầu, kích thước cỡ 20 nm. Khi sử dụng xúc tác $FeCl_3$ với nồng độ tăng từ 0,02 ÷ 0,06 M trong quá trình polyme hóa, chúng ta thấy PPy đã hình thành rõ ràng qua hình thái bề mặt màng biến đổi và độ che phủ tăng dần từ Hình 1a đến 1c. Hình 1d là mẫu chỉ có PPy (không lai NiO) với bề mặt có các lỗ xốp.

Hình 2 là giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu màng NiO/PPy (sử dụng $FeCl_3$ 0,06 M). Kết quả cho thấy chỉ quan sát được các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của NiO tương ứng các đỉnh (111), (200) và (220) của cấu trúc lập phương (tương ứng với thẻ chuẩn JCPDC số 4-0835). Điều này cho thấy việc "lai" giữa PPy và NiO không làm thay đổi đặc trưng cấu trúc tinh thể của NiO, như kết quả trên giản đồ nhiễu xạ XRD (Hình 2).

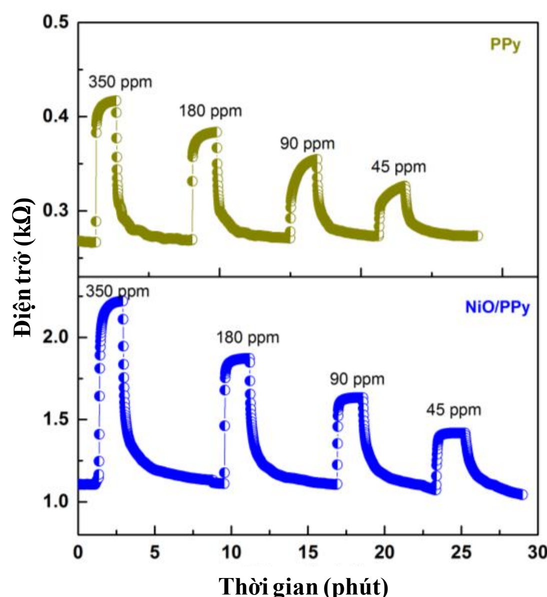


Hình 2: Giản đồ nhiễu xạ tia X của màng NiO/PPy khi sử dụng $FeCl_3$ 0,06 M.



Hình 3: Phổ FTIR của màng NiO và NiO/PPy.

Hình 3 trình bày kết quả phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) cho mẫu màng NiO và mẫu màng NiO/PPy (với $FeCl_3$ 0,04 M sử dụng trong quá trình polyme hóa) trong dải số sóng từ 400 ÷ 1000 cm^{-1}. Kết quả này chỉ ra các đỉnh từ 418 ÷ 557 cm^{-1} được gán cho đặc trưng của liên kết giữa kim loại và oxy [7,8], nó đặc trưng cho oxit NiO. Kết quả phổ FTIR của mẫu NiO/PPy cho thấy xuất hiện các đỉnh tại 794 và 921 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của liên kết C-H [9]. Điều đáng chú ý ở đây là các đỉnh trong dải 418 ÷ 557 cm^{-1} của mẫu NiO/PPy thể hiện sắc nét hơn so với mẫu NiO, kết quả này có thể là do hình thành liên kết giữa NiO với PPy, làm thay đổi các dao động của liên kết Ni-O.



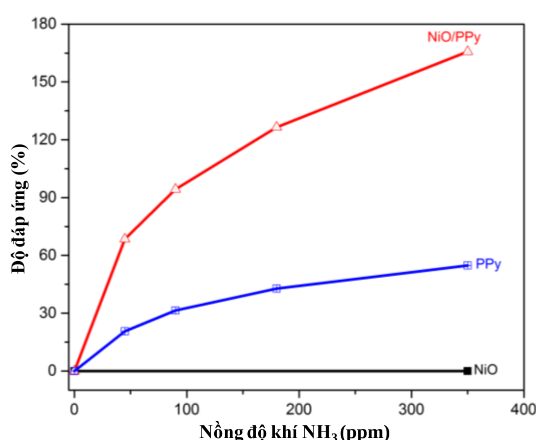
Hình 4: Điện trở của mẫu NiO/PPy và mẫu PPy thay đổi với 45, 90, 180 và 350 ppm NH_3 tại 25 °C.

Các mẫu màng được khảo sát đáp ứng của điện trở theo các nồng độ khí NH_3 tại nhiệt độ phòng. Điện trở của mẫu NiO đã cho thấy hầu như không thay đổi rõ ràng khi thay đổi các nồng độ NH_3 trong buồng đo. Hình 4 là đường điện trở đáp ứng điển hình của mẫu NiO/PPy (ứng với $FeCl_3$ 0,04M) và mẫu PPy (ứng với $FeCl_3$ 1,5 M) với 45, 90, 180 và 350 ppm NH_3 tại 25 °C. Kết quả này cho thấy đặc trưng đáp ứng điện trở của hai mẫu màng đã có thay đổi rõ ràng với các nồng độ khí NH_3. Kết quả này cũng cho thấy điện trở của các mẫu hồi phục tốt về trạng thái ban đầu sau mỗi chu trình đo NH_3.

Độ đáp ứng khí NH_3 của các mẫu được tính bằng công thức:

$$S = \frac{R_g - R_a}{R_a} \times 100$$

với R_g và R_a lần lượt là điện trở của mẫu trong môi trường có khí thử NH_3 và môi trường không khí (80 % N_2 + 20 % O_2). Từ kết quả về điện trở có khí thử NH_3, độ đáp ứng (S) của các mẫu NiO, NiO/PPy và PPy được tính toán và thể hiện trên Hình 5. Đặc trưng này cho thấy độ đáp ứng khí NH_3 của mẫu NiO/PPy tăng mạnh so với mẫu PPy trong khi đó mẫu NiO hầu như không nhận thấy đáp ứng với khí NH_3. Kết quả này đã minh chứng cho tác dụng của việc "lai" giữa NiO với PPy lên đáp ứng với khí NH_3.



Hình 5: Độ đáp ứng phụ thuộc vào nồng độ khí NH_3 của các mẫu NiO, PPy và NiO/PPy tại nhiệt độ 25 °C.

Bảng 1: Tham số đặc trưng nhạy khí của các mẫu chế tạo trong công trình với khí NH_3 tại nhiệt độ (25 °C)

Mẫu	Nồng độ khí NH_3 (ppm)	Độ đáp ứng (%)	Thời gian đáp ứng (s)	Thời gian hồi phục (s)
NiO	1000	-	-	-
PPy	350	54	8	80
NiO/PPy	350	165	10	190

Một cách chi tiết hơn nữa, Bảng 1 liệt kê các giá trị tham số về đặc trưng nhạy khí của các mẫu vật liệu đã chế tạo. Trong đó, thời gian đáp ứng được tính là khoảng thời mà điện trở của mẫu thay đổi từ khi bắt đầu đáp ứng khí NH_3 đến khi đạt 90% giá trị bão hòa, và thời gian hồi phục là khoảng thời gian từ khi ngắt đáp ứng khí NH_3 đến khi điện trở mẫu hồi phục về 90% giá trị điện trở ban đầu. Kết quả này cho thấy khi đáp ứng với 350 ppm NH_3, mẫu NiO/PPy cho độ đáp ứng 165% lớn hơn rất nhiều so với 54% của mẫu PPy. Tuy nhiên, mẫu vật liệu lai NiO/PPy lại thể hiện thời gian đáp ứng/hồi phục dài (10/190 s) hơn so với mẫu PPy (8/80 s).

KẾT LUẬN

Vật liệu lai vô cơ - hữu cơ (NiO/PPy) cấu trúc nano đã được chế tạo thành công bằng phương pháp trùng hợp hóa học từ pha hơi sử dụng chất xúc tác là $FeCl_3$. Kỹ thuật này đơn giản và có nhiều lợi thế khi chế tạo vật liệu lai giữa polyme dẫn và vật liệu có độ dẫn điện kém như oxit kim loại cho vật liệu nhạy khí hoạt động ở nhiệt độ thấp. Tính chất nhạy khí của vật liệu lai NiO/PPy đã được khảo sát ở nhiệt độ phòng đối với khí NH_3 và cho thấy có độ đáp ứng tăng mạnh khi so với các vật liệu PPy và NiO.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí từ Chương trình nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ năng lượng (mã số đề tài KC.05.13/16-20).

Tài liệu tham khảo

1. M. Xue, F. Li, D. Chen, Z. Yang, X. Wang, J. Ji, Advanced Materials 28 8265-8270, (2016).
2. A. Kaushik, R. Kumar, S. K. Arya, M. Nair, B. D. Malhotra, S. Bhansali, Chemical Reviews 115 4571-4606, (2015).
3. Y. Qin, Z. Cui, T. Zhang, D. Liu, Sensors and Actuators B 258 246-254, (2018).
4. J. Sun, X. Shua, Y. Tian, Z. Tong, S. Bai, R. Luo, D. Li, A. Chen, Sensors and Actuators B 238 510-517, (2017).
5. Hamayun Khan, Khan Malook, Mutabar Shah, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 28 13873–13879, (2016).
6. H. T. Giang, H. T. Duy, P. Q. Ngan, G. H. Thai, D. T. A. Thu, D. T. Thu, N. N. Toan, Sensors and Actuators B 158 246-251, (2011).
7. M. N. Siddique, A. Ahmed, T. Ali, P. Tripathi, AIP Conference Proceedings 1953, 030027 (2018); doi: 101063/15032362, (2018).
8. P. Vijayadarshan, T. Mohan, J. V. Viswanath, K. J.Venugopal, N. V. S. Rao, A. Gupta, A. Venkataraman, Material Science Research India 14 37-42 (2017).
9. M. Setka, J. Drbohlavova, J. Hubalek, Sensors 17 562, (2017).

CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC PERFORMANCE OF ZINC OXIDE NANOROD/GRAPHENE HYBRID PREPARED BY A FACILE HYDROTHERMAL METHOD

Mateus Manuel Neto[1,3], Nguyen Thi Tuyet Mai[2], Pham Van Thang[3], Nguyen Xuan Sang[4], Luu Thi Lan Anh[3*]

[1] Agostinho Neto University, University City District, Stadium 11November Street, Campus University Agostinho Neto, Luanda, Angola;
[2]School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, No 1, Dai Co Viet street, Hanoi;
[3]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, No 1, Dai Co Viet street, Hanoi
[4]Department of Electronics and Telecommunication, Saigon University, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam;

*Email: anh.luuthilan@hust.edu.vn

Abstract:

This work investigated the optical and structural properties of hydrothermal zinc oxide nanorod/graphene (ZNR/Gr) hybrid. Field emission scanning electron images showed the zinc oxide have morphology nanorod with the length about 3-5 µm and the decrease of the ZNR length in the hybrid samples. Both of XRD analysis and Raman spectra show that ZNR has revealed hexagonal wurtzite phases and a peak of graphene C(002) at 2θ ~26.6^o. The indication of the heterojunction formation of ZnO and graphene was revealed by comparing the relative XRD intensity peaks of graphene C(002) peak. The optical properties were investigated by UV-vis diffuse reflectance spectra (DRS). Using the DRS data, bandgap value was determined Kubelka–Munk method. It showed that when the Gr content increased, the bandgap was reduced proportionally to the graphene content in the hybrid. The photocatalytic activities of prepared hybrid materials were investigated with methylene blue showed that the ZNR/Gr had the better photocatalytic ability under UV light irradiation than bare ZNR.

Keywords: zinc oxide nanorod, graphene, optical bandgap, photocatalytic, visible light;

INTRODUCTION

Engineering photocatalytic materials for renewable energy generation and environmental decontamination has always been a very exciting prospect to counter the global energy demands and pollution challenges.

ZnO is a metal oxide semiconductor with direct wide bandgap (3.2 eV) high mechanical, thermal, chemical stability, non-toxic nature, and low cost. ZnO is considered as one of the best materials for photocatalytic. However, ZnO, as a photocatalyst exhibits relatively low photocatalytic activity under visible light compared to UV light due to its wide bandgap. Moreover, the fast recombination of charge carriers restricts its practical applicability [1], [2]. To efficiently overcome these limitations, many efforts have been made to improve the stability and photocatalytic activity of ZnO-based through metals, nonmetals doping or coupling with visible bandgap semiconductor [3],[4]. However, the development of efficient ZnO photocatalyst with improved photocatalytic.

In ZnO-graphene hybrid materials, ZnO acts as a photocatalyst, to excite the electrons from the valence band to conduction band and create electron-hole pairs, which can migrate and initiate redox reactions with water and oxygen, and then degrade organic molecules or reduce metal ion absorbed on the surface of ZnO [5]. Graphene acts as an excellent electron-transport material in the process of photocatalysis so that the hybridization of ZnO with graphene can hinder the recombination of charge carries and increase the photocatalytic performance [6].

In this study, we report on the synthesis of ZnO - Graphene hybrid. Effect of graphene content on the microstructural, optical properties and photocatalytic activities of ZnO-Gr are discussed. By varying the graphene concentration from 0.5 to 5 at.%. From the properties evolution of synthesized samples, it became easy to select the optimal Gr content that leads to an enhancement in photocatalytic properties.

EXPERIMENTAL

Synthesis of the hybrid structure

The graphene using in this work was exfoliated graphene which was prepared by mechanical exfoliation from expanded graphite by Sang *et al* [7]. All chemicals were of analytical grade and used without any further purification.

Zinc oxide (ZnO) hybrid graphene was synthesized by the one-step hydrothermal technique as the following process: dissolving 1.485 g $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ into 50 ml bi-distilled water, dissolving 0.7g HMTA into 50 ml bi-distilled water. This two solution was mixed with the $[HMTA]/[Zn(NO_3)_2]$ ratio at 1:1 under stirring for 10 mins at room temperature (RT). Then the mass of graphene was addition these solutions depend on the percent of graphene hybrid with ZnO. The resulting mixture was transferred to an autoclave for the hydrothermal route at temperature 90 ^{0}C in 6 hours. The products were collected and rinsed twice with absolute ethanol and distilled water and then dried in the oven at 80 ^{0}C for 24 hours. Finally, a fine white to grey powder was obtained.

We named the sample prepared with different graphene content is 0;0.5;1;2 and 5 a.t% as ZNR; ZNR-05Gr; ZNR-1Gr; ZNR-2Gr and ZNR-5Gr, respectively.

Characterization

General morphologies of ZNR/Gr hybrid samples were characterized by Field emission scanning electron microscopy FESEM. X-ray diffraction (XRD, PANalytical, Netherlands) pattern was acquired with Cu $K_{\alpha 1}$ Radiation (l = 1.54178 Å) in the range of 20÷80. UV-Vis diffuse reflectance spectra (DRS) were analyzed by using a Perkin Elmer Lambda 35 spectrophotometer (Perkin, US).

Photocatalytic experiment

The photocatalytic efficiencies of the hybrid ZNR/Gr materials with different compositions were evaluated by methylene blue (MB) degradation. Typically, 50 mg of the photocatalyst was dispersed in 60 mL MB aqueous solution (10 mg/ L). The above mixture was stirred in dark for 60 min to achieve an adsorption equilibrium. The mixture was then illuminated under UV light with a 250 W Osram lamp equipped at room temperature. A mixture of 5 mL solution was sampled at an interval of 15 min and was centrifuged to remove the photocatalyst solids at 7000 rpm for 10 min. The UV-Vis absorption spectra of the resulting supernatant were measured by a Cary 100 spectrophotometer (VARIAN) to determine the concentration of MB.

The degree of MB degradation (D) was estimated by the following equation:

$$D = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100\%$$

Where Co (mg/L) is the initial concentration of MB and Ct (mg/L) is the concentration of MB at time t during the photocatalysis reaction.

RESULTS AND DISCUSSION

X-ray diffraction (XRD) measurements were performed and presented in Figure 1. XRD patterns in Fig. 1 shows the presence of characteristic diffraction peaks, which are positioned at 2θ values of 31.5°, 34.4°, 36.3°, 47.3°, 56.4°, 62.9°, 66.3°, 67.9° and 69.1° and could be indexed to (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2) and (2 0 1) lattice planes of ZnO hexagonal Wurtzite structure, respectively (JCPDS No. 36-1451) [8].

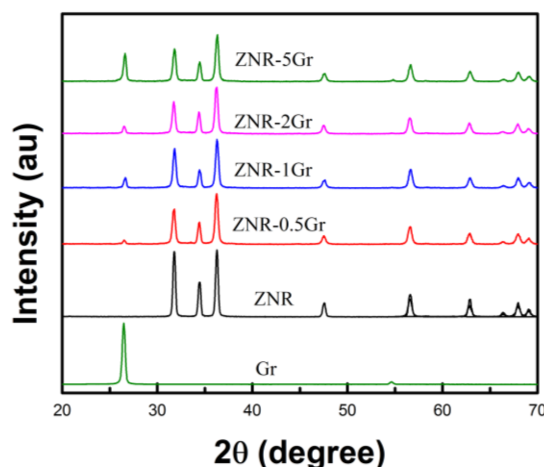


Figure 1: XRD patterns of Gr, ZNR and ZNR-Gr.

Moreover, we also see for a graphene sample has a peak at 2θ values of 26.6°appears, which corresponds to the (002) plane of graphene [9], when graphene content increase, the intensity of this peak is increasing, it is identified in the spectra of ZNR-Gr hybrid. The obtained high peaks intensity designated the excellent quality and purity of the microstructure of synthesized samples. Crystallite size was calculated using the Scherrer formula [9] from the XRD peak

broadening. Crystallite size was found to vary be between 21 and 23 nm for ZNR and ZNR-Gr synthesized respectively.

Figure 2 show FESEM image of samples. All samples have rod morphology with the other diameter and length. Besides the large rod, there are flowers which could be breaking formed rods with graphene contents increasing.

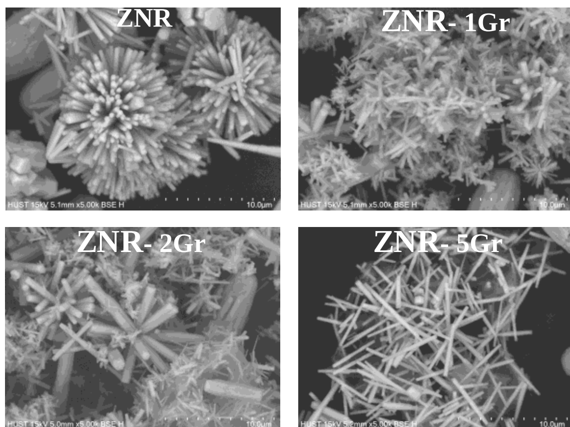


Figure 2: FESEM image of samples: (a) ZNR, (b) ZNR-1Gr, (c) ZNR-2Gr and (d) ZNR-5Gr.

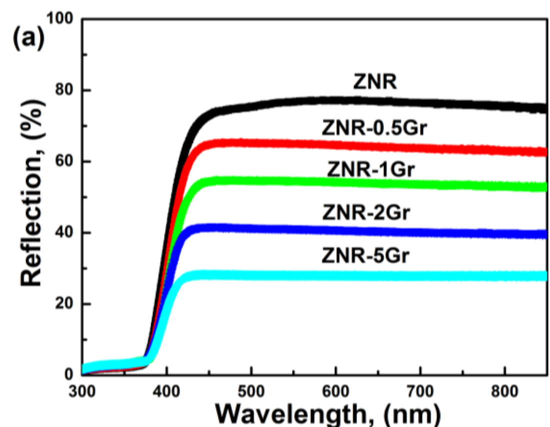
The diffuse reflectance spectra of samples shown in Fig.3.a. We see that the edge of diffuse reflectance spectra of samples is longer wavelength corresponding graphene content increasing. From the diffuse reflectance data, we use the Kubelka-Munk method to extrapolate the optical bandgap of the samples. In the Kubelka-Munk method, the relation between the function of diffuse reflectance *F(R)* and the incident photon energy *hv* is expressed in the following equation:

$$\left[F(R)h\nu\right] = A\left(h\nu - E_g\right)^2$$

where *F(R)* is determined from diffuse reflectance *R* via the following formula: $F(R) = (1-R)^2/2R$; *hv* is the incident photon energy; *A* is an arbitrary coefficient; E_g is the optical bandgap of the sample.

Thus, the optical bandgap of samples can be evaluated from the plot $[F(R)hv]^{1/2}$ vs. (hv) Kubelka-Munk method (Fig.3.b). The extrapolated optical bandgap of samples are 3.15eV (ZNR), and 3.03 eV(ZNR-5Gr), respectively.

Photocatalytic experiments were carried out by degradation of MB dyes under UV light illumination for the examination point of applications in wastewater treatment of the as-synthesized. The image of ZNR-5Gr photocatalytic degradation of MB at visible light exposes shown in figure 4.a and the absorption spectra of ZNR samples and ZNR-5%Gr shows in figure 4b. We can see that at UV light exposes, the colour of MB is faded and the absorption peak reduces continuously with increased irradiation time, indicating that MB aqueous solution is decomposed in the present system. The intensity of absorbing peaks reduction with the elongation of experiments time. The decrease in the intensity with irradiation time reveals the degradation of the MB dye under irradiation with UV light. To quantify the photocatalytic performance of the synthesized samples in the degradation reaction of the MB dye, the residual concentration of the organic dye is calculated with the help of the residual intensity of the absorption peak.



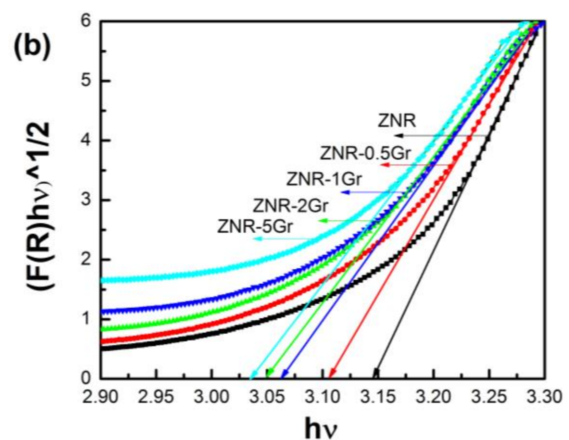


Figure 3: UV-DRS spectra of samples (a) reflectance spectra and (b) K-M function.

As shown in figure 4c, the mixtures of MB and catalysts were stirred for 60 mins in the dark to ensure adsorption-desorption equilibrium, after irradiating for 120 min. There are photocatalytic

activities under UV-light irradiation for ZnO pure and hybrid samples, and in comparison, the photocatalytic performance of samples is 99%, 90% and 80% for ZNR-5Gr, ZNR; ZNR-1Gr; ZNR-2Gr and ZNR-0.5Gr respectively.

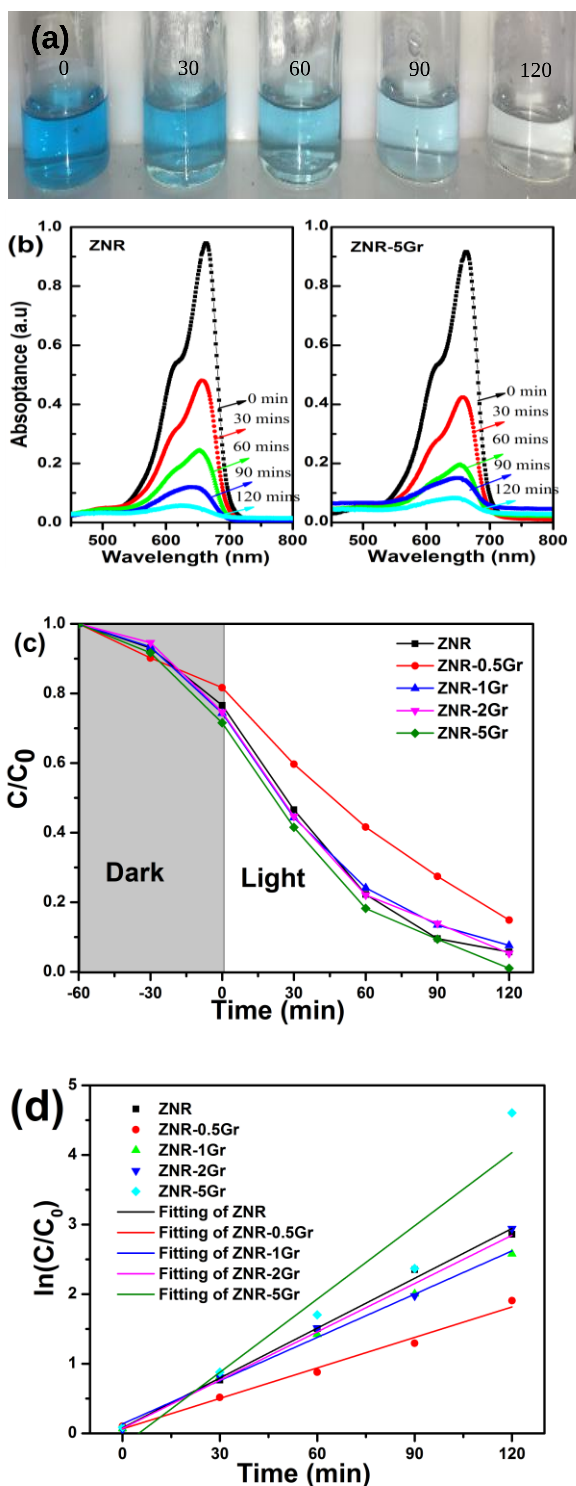


Figure 4: (a) Image of fated MB in expose time, (b) successive time-dependent UV–vis absorption spectra of MB dye degradation, (c) kinetic curves for degradation of MB and (b) ln(C/C0) vs. time curve for degradation of MB.

Many researchers have confirmed that the photo-oxidation kinetics model of dyes is following the Langmuir - Hinshelwod kinetic expression. It can be seen that the regression curve of the natural logarithm of normalized MB concentration versus reaction time approximates linear, indicating that the kinetics of MB degradation over the photocatalysts follows first-order reaction kinetics[10]:

$$\ln (C/C0) = k_{app}t$$

where C is the concentration of solute remaining in the solution at irradiation time of t and C_0 is the initial concentration at t = 0. k_{app} denotes the degradation rate constant which enables to determine the photocatalytic activity.

The correlation coefficients R^2 are 0.994, 0.986, 0.996, 0.987 and 0.908 for ZNR, ZNR-0.5Gr, ZNR-1Gr, ZNR-2Gr and ZNR-5Gr samples, respectively, attesting that the straight lines fit experimental data well. The value of k_{app} can be calculated by the slope of the linear plot. From Fig 4d, we can obtain that the k_{app} value sample is about 0.024min^{-1}, 0.015min^{-1}, 0.021min^{-1}, 0.023min^{-1} and 0.035min^{-1}, respectively. We can see that at percent Gr is less 5 percents, rate reaction of samples are smaller than zinc oxide pure. When the concentration of Gr in hybrid is a 5percent rate reaction is the best.

CONCLUSION

The present study demonstrated the successful synthesis of ZNR-Gr hybrid and their structural and optical properties have been well studied. XRD investigations showed the wurtzite structure of ZNR-Gr hybrid. The optical measurements indicated that Gr incorporation induced a decrease in the bandgap and significantly enhanced absorption in the UV and visible-light region. Compared to pure ZNR, ZNR-Gr hybrid presented an improved photocatalytic activity. The important photocatalytic of ZNR-Gr hybrid confirmed that the synthesized hybrid has a benefit for photocatalytic.

Acknowledgement

Tung Tran and Dusan Losic acknowledge the support from the Australian Research Council under Linkage Scheme with the grant ARC Research Hub for Graphene Enabled Industry Transformation, funding under Industrial Transformation Research Hub IH150100003.

References

[1]A. Ranjbari and N. Mokhtarani, "Post-treatment of composting leachate using ZnO nanoparticles immobilized on moving media," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 220, no. July 2017, pp. 211–221, 2018.

[2]B. Xue and Y. Zou, "Uniform distribution of ZnO nanoparticles on the surface of graphene and its enhanced photocatalytic performance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 440, pp. 1123–1129, 2018.

[3]M. A. Johar, R. A. Afzal, A. A. Alazba, and U. Manzoor, "Photocatalysis and Bandgap Engineering Using ZnO Nanocomposites," *Adv. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2015, pp. 1–22, 2015.

[4]L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Andreozzi, and R. Marotta, "Metal-based semiconductor nanomaterials for photocatalysis," *Multifunct. Photocatalytic Mater. Energy*, pp. 187–213, 2018.

[5]M. Salem, S. Akir, I. Massoudi, Y. Litaiem, M. Gaidi, and K. Khirouni, "Photoelectrochemical and optical properties tuning of graphene-ZnO nanocomposites," *J. Alloys Compd.*, vol. 767, pp. 982–987, 2018.

[6]T. Xu, L. Zhang, H. Cheng, and Y. Zhu, "Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 101, no. 3–4, pp. 382–387, 2011.

[7]N. X. Sang, P. T. L. Huong, T. T. M. Thy, P. T. Dat, V. C. Minh, and N. H. Tho, "Crystalline deformation and photoluminescence of titanium dioxide nanotubes during in situ hybridization with graphene: An example of the heterogeneous photocatalyst," *Superlattices Microstruct.*, vol. 121, no. April, pp. 9–15, 2018.

[8]T. V. K. Karthik *et al.*, "Low temperature facile synthesis of ZnO nuts and needle like microstructures," *Mater. Lett.*, vol. 246, pp. 56–59, 2019.

[9]I. Khalil, S. Rahmati, N. M. Julkapli, and W. A. Yehye, "Journal of Industrial and Engineering Chemistry Graphene metal nanocomposites — Recent progress in electrochemical biosensing applications," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 59, pp. 1–15, 2017.

[10]L. Wang *et al.*, "In-situ growth of g-C 3 N 4 layer on ZnO nanoparticles with enhanced photocatalytic performances under visible light irradiation," *Mater. Lett.*, vol. 188, pp. 347–350, 2017.

INVESTIGATION THE EFFECT OF PREPARATION TIME ON STRUCTURAL, OPTICAL AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF $WO_3.H_2O$ NANOPLATE

Luu Thi Lan Anh[1], Nguyen Thi Tuyet Mai[2], Pham Van Thang[1], Nguyen Tuan Son[3], Nguyen Huu Lam[1], Nguyen Cong Tu[1,*]

[1]School of Engineering Physics, Hanoi University of Science and Technology, No 1, Dai Co Viet street, Hanoi;
[2]School of Chemical Engineering, Hanoi University of Science and Technology, No 1, Dai Co Viet street, Hanoi;
[3]Falculty of Basic Sciences, University of Transport and Communications, No 3 Cau Giay Street, Hanoi;

*Email: tu.nguyencong@hust.edu.vn,

Abstract:

Tungstite ($WO_3.H_2O$) nanoplates are simply synthesized by acid precipitation method in a highly acidic environment at room temperature for different precipitation times. The effect of precipitation time on morphology, crystal structure, optical properties and absorption ability of tungstite nanoplates will be discussed in this report. The field-effect scanning electron microscope (FESEM) is used to investigate the morphology of the samples. The crystal structure, optical properties of samples are examined by XRD analysis and diffuse reflectance spectra. Micro Raman scattering spectrometer is also used to characterize the properties of samples. The photocatalytic property of samples is evaluated through the degradation measurement of methylene blue under a quasi-sunlight source. The result shows that the preparation time does not affect much on the morphology and crystal structure of tungstite nanoplates but the effect on optical and photocatalytic properties of samples.

Keywords: Acid precipitation, tungstite nanoplate, optical bandgap, absorption ability;

INTRODUCTION

The development of highly efficient visible-light-induced photocatalysts for environmental- and energy-related applications has been of long-standing interest to the area of photocatalysis [1–3]. Tungsten trioxide (WO_3) is one of the prospective catalysts, because of its many excellent properties such as good photostability, excellent absorption of solar radiation, chemically inert and good thermal stability. Properties of WO_3 nanomaterials depend strongly on their size, morphology and presence of dopant concentrations [4–9]. Therefore, the challenge still lies in the facile fabrication of WO_3 nanostructures with controlled size and morphology for photocatalytic applications. One of the main purposes of these efforts is to find a facile method to fabricate different WO_3 nanostructures with expected properties. WO_3 has several polymorphs such as $WO_3{\cdot}H_2O$, $WO_3{\cdot}H_2O$, monoclinic WO_3, hexagonal WO_3... [10]. In these polymorphs, tungstite ($WO_3{\cdot}H_2O$) shows great potential for photocatalytic application with narrow optical bandgap [11–14].

In this work, we propose a simple acid precipitation process at room temperature (RT) to prepare tungstite ($WO_3.H_2O$) nanoplate for photocatalytic application. The effect of precipitation time on the morphology, structure, optical properties of samples will be discussed. The degradation measurement of methylene blue (MB) under a quasi-sunlight source is employed to evaluate the photocatalytic property of samples.

EXPERIMENTAL

Synthesis of samples

Tungstite nanoplate was simply synthesized using an acid precipitation at RT method by the following process: dissolving 8.25g of $Na_2WO_4{\cdot}2H_2O$ in 25 ml of distilled water at room temperature to obtain a transparent solution of Na_2WO_4; adding dropwise 11 mL of HCl (37% wt.) and distilled water into the above solution to get total volume of 80 ml, then stirring for 4h at RT; putting the stirred solution into a closed Teflon pot to carry out the acid precipitation process at RT for different times (0, 24 and 48h); cleaning and filtering the obtained slurry after acid precipitation process several times with distilled water and filter paper; drying the cleaned slurry at 80 ^oC for 24h in ambient air and then grinding the dried powder using an agate mortar and pestle to obtain powder sample. We named the samples

prepared with different precipitation times 0, 24 and 48 hours as PRE04-00, PRE04-24 and PRE04-48, respectively.

Analysis

The field-emission scanning electron microscopy (FESEM, JEOL JSM-7600F at BKEMMA, AIST, HUST) was used to analyze the morphology of samples. The structural parameters were extracted from the X-ray diffraction (XRD) data measured with X'pert Pro (PANalytical) MPD with CuK-α radiation (λ = 1.54065 Å) at a scanning rate of 0.03°/2 s in the 2θ range of 20°–70°. The optical properties of powder samples were studied through absorption spectra measured by diffuse reflectance spectrophotometer JASCO V-750.

Photocatalytic experimental

The photocatalytic activity of samples was evaluated from the degradation of methylene blue (MB) during its catalytic decomposition. Photocatalytic experiments were carried out in a double-walled glass reactor of 100 ml capacity. The reaction temperature was maintained at room temperature. An aqueous solution of MB (10ppm) in bi-distilled water was taken in the reactor and was constantly stirred. Before irradiation, 0.02 g as-prepared catalyst was in 80 ml MB solution under magnetically stirring in the dark for 30 mins to get an adsorption-desorption equilibrium of the system. The photocatalytic reaction was performed with a visible lamp (Compact 250W- Rang Dong, Viet Nam) acting as a quasi-sunlight source under magnetic stirring at room temperature for 150 mins. The mixture of catalyst and MB solution was centrifuged for a given time interval. Then, 5ml of the supernatant solution was analyzed using a UV-VIS spectrometer (VARIAN 100) at 664 nm.

RESULTS AND DISCUSSION

FESEM analysis

Figure 1 presents the FESEM images of samples PRE04-00 (Fig. 1.a), PRE04-24 (Fig. 1.b) and PRE04-48 (Fig. 1.c). All three samples have plate-like morphology with a rectangular surface of 600 x 600 nm, but the thickness is only about 60 nm. Besides the large nanoplates, there is small debris that could originate from the breaking of large nanoplates during the preparation process. There is no clear difference in morphology among the three samples.

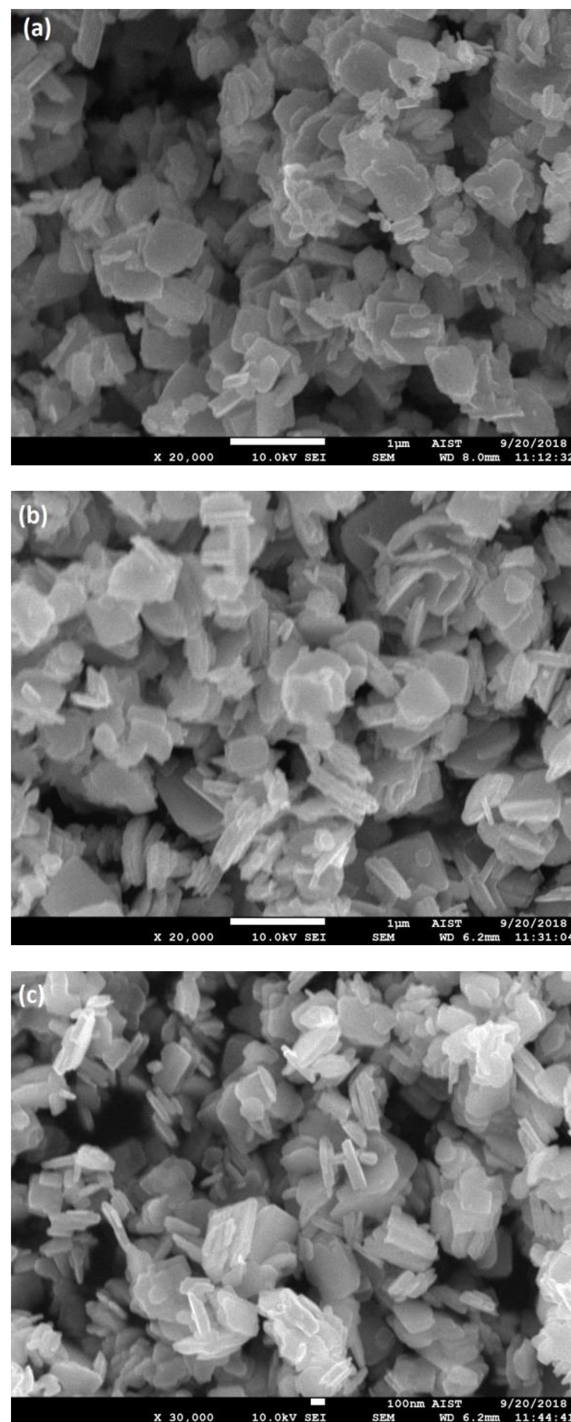


Figure 1: FESEM images of samples (a) PRE04-00, (b) PRE04-24 and (c) PRE04-48.

XRD and Raman analysis

Figure 2.a shows the XRD patterns of all samples. Three samples have the same XRD patterns of orthorhombic $WO_3.H_2O$ (ICDD card no 01-084-0886). The intensity of XRD patterns is similar which infers a similar crystallinity.

Figure 2.b manifests the Raman spectra of samples that have the same pattern of $WO_3.H_2O$ with two characteristic peaks at ~ 630 and 950 cm^{-1} [15]. From the Raman spectra of samples, we observe that the intensity of the characteristic peak at ~ 630 cm^{-1} increases but their width decreases when the precipitation time increases from 0 to 48 h. These results imply the higher crystallinity on the surface of the sample precipitated at a longer time.

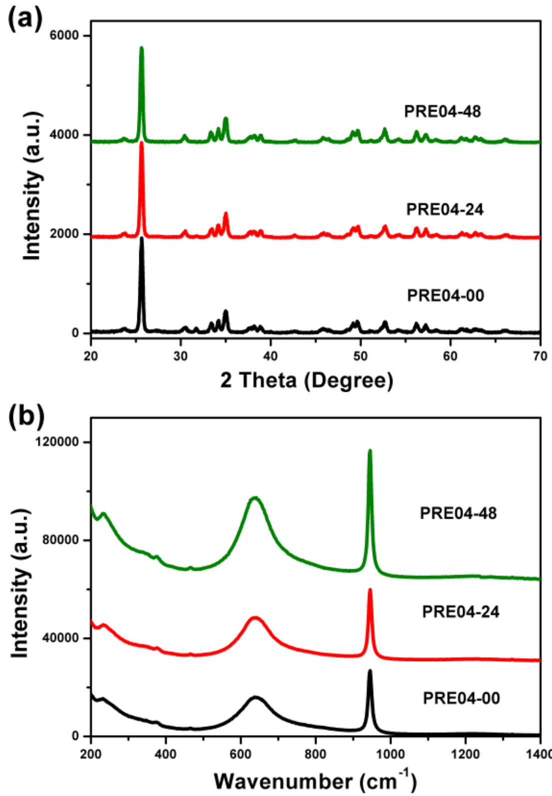


Figure 2: (a) XRD patterns of samples and (b) Raman spectra of samples under the same measurement conditions.

Optical properties

Figure 3.a presents the absorption spectra of samples. The absorbance of samples in visible range decreases when precipitation time increases from 0 to 24h, but the absorbance decreases slightly when precipitation time increase from 24 to 48h. From the absorbance data, we use the derivation equation of Tauc's equation proposed by Das *et al.* [16], in which the optical bandgap is extracted from the plot of $[d(\ln(\alpha h\nu))/d(h\nu)]$ versus $h\nu$ via the relation:

$$\frac{d(\alpha h\nu)}{d(h\nu)} = \frac{n}{h\nu - E_g}$$

Use this relation, we extract the optical bandgap of samples PRE04-00, PRE04-24 and PRE04-48 are 2.46, 2.45 and 2.43 eV, respectively. This result manifests that the optical band gap decreases with precipitation time. The reason of this decrement will be studied in our further research.

Photocatalytic activities

Fig. 4.a presents the absorption spectra of the MB solution mixed with sample PRE 04-48 at different reaction times. The mixture of MB and sample PRE 04-48 was stirred for 30 mins in the dark to ensure adsorption-desorption equilibrium, then irradiated for 150 min. When visible light is turned on, the absorption peak reduces continuously with the irradiation time, indicating that MB aqueous solution is decomposed with the presence of sample PRE 04-48 under quasi-sunlight source. To quantify the photocatalytic performance of the synthesized samples in the degradation reaction of the MB, the residual concentration of MB is calculated from the residual intensity of the absorption peak at 664 cm^{-1}.

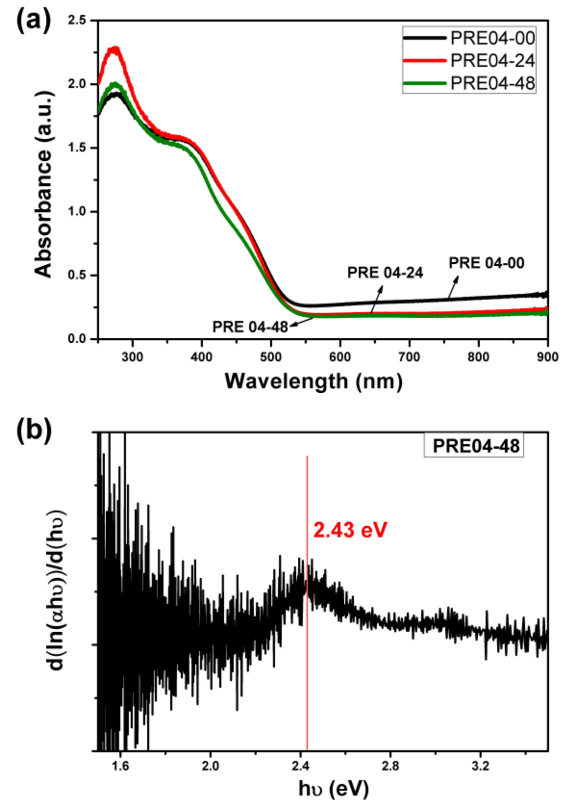


Figure 3: (a) Absorption spectra of samples and (b) Plots of [d(ln(αhν))/d(hν)] vs. hν of sample PRE04-48.

Fig. 4.b shows the ratio between the residual MB concentration with the initial MB concentration at different reaction times under quasi-sunlight using different absorbents – PRE 04, PRE 04-24, PRE 04-48 samples. All three samples show good photocatalytic activity under the quasi-sunlight. The photocatalytic performance of PRE 04, PRE 04-24 and PRE 04-48 samples are 45%, 51% and 84%, respectively. This result implies that sample PRE 04-48 shows the highest photocatalytic efficiency.

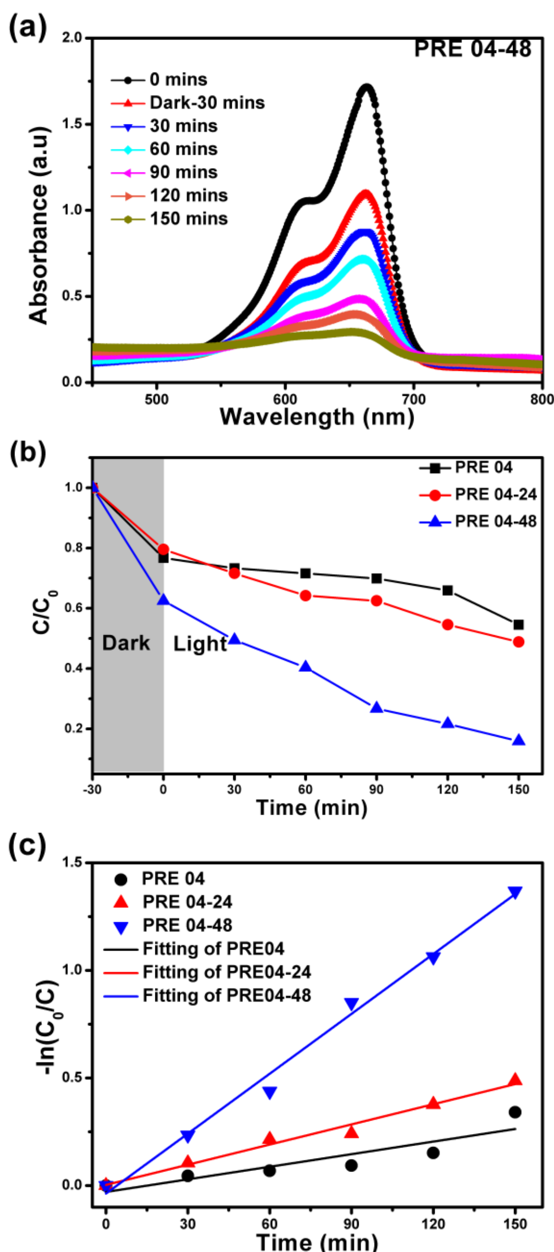


Figure 4: (a) Absorption spectra of PRE04-48 samples, (b) Photocatalytic degradation of MB with the presence of different samples under quasi sunlight and (c) Determination of the rate constant (k) of the photocatalytic degradation of MB by kinetic linear simulation plots

Many researchers have confirmed that the photo-oxidation kinetics model of dyes is following the Langmuir - Hinshelwod kinetic expression. Fig. 4c shows the related kinetics data over the catalysts under visible light irradiation. It can be seen that the regression curve of the natural logarithm of normalized MB concentration versus reaction time approximates linear, indicating that the kinetics of MB degradation over the photocatalysts follows first-order reaction kinetics [17]:

$$\ln (C/C_0) = k_{app}t$$

where C is the concentration of solute remaining in the solution at irradiation time of t and C_0 is the initial concentration at t = 0. k_{app} denotes the degradation rate constant which enables to determine the photocatalytic activity. The R-squared values of linear fitting of PRE 04, PRE 04-24 and PRE 04-48 are 0.78, 0.98 and 0.99 respectively. These values attest that the linear lines fit experimental data well (Fig. 4.c). The extrapolated values of k_{app} of PRE 04, PRE 04-24 and PRE 04-48 samples are 0.00928, 0.00312 and 0.00195 min^{-1}, respectively. These results imply that sample PRE 04-48 shows the highest photocatalytic activity and is a very promising material for photocatalytic application.

CONCLUSION

$WO_3.H_2O$ nanoplates are synthesized by simple acid precipitation method with different precipitation times (0, 24 and 48 hours). The result shows that precipitation time did not affect crystal structure and morphology but affect the crystallinity on the surface and optical properties of samples. The longer precipitation time makes higher crystallinity, lower absorbance in the visible region and slightly lower optical bandgap. The as-synthesized materials show good photocatalytic activity in the decomposition of MB in the presence of quasi sunlight. Sample synthesized with 48-h precipitation time shows the highest photocatalytic efficiency with a rate constant of 0.00928 min^{-1}. These results imply a simple method to prepare efficient photocatalyst for dye degradation.

Acknowledgment

This research is funded by Hanoi University of Science and Technology (HUST) under project number T2018-PC-126.

References

1. G. Xiao, Y. Wang, S. Xu, P. Li, C. Yang, Y. Jin, Q. Sun, H. Su, Chinese J. Chem. Eng. 27, 305–313 (2019).

2. M.B. Tahir, G. Nabi, N.R. Khalid, Mater. Sci. Semicond. Process. 84, 36–41 (2018).

3. X. Yu, T. Fan, W. Chen, Z. Chen, Y. Dong, H. Fan, W. Fang, X. Yi, Carbon N. Y. 144, 649–658 (2019).

4. J. Mao, Q. Zhang, P. Li, L. Zhang, W. Zhang, Chem. Eng. J. 334, 2568–2578 (2018).

5. M. Parthibavarman, M. Karthik, S. Prabhakaran, Vacuum. 155, 224–232 (2018).

6. C. Wang, X. Zhang, B. Yuan, Y. Wang, P. Sun, D. Wang, Y. Wei, Y. Liu, Chem. Eng. J. 237, 29–37 (2014).

7. F. Mehmood, J. Iqbal, M. Ismail, A. Mehmood, J. Alloys Compd. 746, 729–738 (2018).

8. M. Covei, C. Bogatu, D. Perniu, A. Duta, I. Visa, Ceram. Int. 45, 9157–9163 (2019).

9. J. Zhang, X. Fu, H. Hao, W. Gan, J. Alloys Compd. 757, 134–141 (2018).

10. G.N. Kustova, Y.A. Chesalov, L.M. Plyasova, I.Y. Lin, A.I. Nizovskii, Vib. Spectrosc. 55, 235–240 (2011).

11. K. Nishiyama, J. Sasano, S. Yokoyama, M. Izaki, Thin Solid Films. 625, 29–34 (2017).

12. M. Ahmadi, J.-F. Guinel, Acta Mater. 69, 203–209 (2014).

13. J. Yang, W. Li, J. Li, D. Sun, Q. Chen, J. Mater. Chem. 22, 17744 (2012)

14. W.-H. Hu, G.-Q. Han, B. Dong, C.-G. Liu, J. Nanomater. 2015, 346086 (2015).

15. M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, J. Solid State Chem. 67, 235–247 (1987).

16. K. Baishya, J.S. Ray, P. Dutta, P.P. Das, S.K. Das, Appl. Phys. A. 124, 1–6 (2018).

17. L. Wang, C. Ma, Z. Guo, Y. Lv, W. Chen, Z. Chang, Q. Yuan, H. Ming, J. Wang, Mater. Lett. 188, 347–350 (2017).

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ THIÊU KẾT LÊN CÁC ĐẶC TRƯNG CẤU TRÚC CỦA VẬT LIỆU DELAFOSSITE $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$

Hoàng Văn Dũng[1,3]*, Phạm Thanh Tuấn Anh[1], Nguyễn Hữu Trương[1], Phạm Kim Ngọc[2,3], Tạ Thị Kiều Hạnh[2,3], Lê Nguyễn Bảo Thư[4], Trần Cao Vinh[1] và Phan Bách Thắng[3]

[1]Phòng Thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM
[2]Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM
[3]Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia Tp.HCM
[4] Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ thông tin, Đại học Quốc gia Tp.HCM

*Email: hvdung@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:

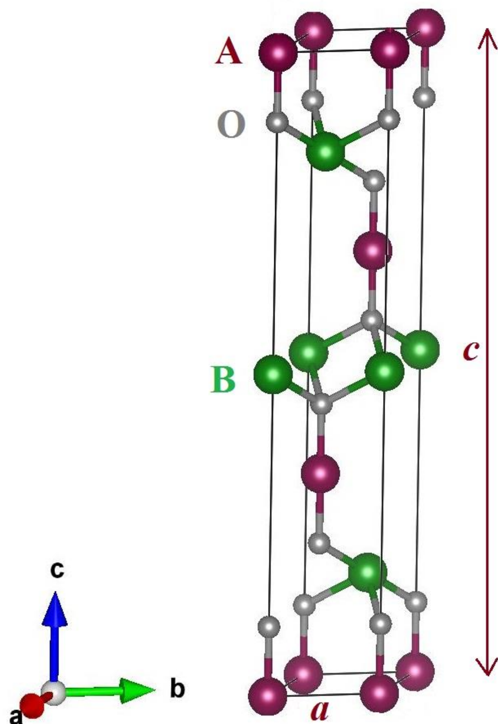
Vật liệu có cấu trúc delafossite dựa trên nền $CuCrO_2$ được đánh giá là vật liệu dẫn điện loại *p* tiềm năng, tuy nhiên vẫn còn rất ít công bố liên quan. Trong nghiên cứu này, sự thay đổi cấu trúc của vật liệu delafossite $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ ở dạng khối chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn theo sự thay đổi của nhiệt độ thiêu kết từ 800 – 1400^{o}C được nghiên cứu một cách chi tiết. Tất cả các mẫu $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ đều thể hiện sự chiếm ưu thế của cấu trúc delafossite tại các nhiệt độ thiêu kết khác khau thông qua phép đo nhiễu xạ tia X. Bên cạnh đó, từ kết quả phân tích XRD còn cho thấy mẫu $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ chỉ tồn tại cấu trúc delafossite tại nhiệt độ thiêu kết 1000^{o}C, ở các nhiệt độ thiêu kết nhỏ hoặc lớn hơn đều làm phát sinh pha mới (tương ứng với CuO hoặc $MgCr_2O_4$). Kết quả từ phân tích dao động hồng ngoại (FTIR) thể hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng 545 cm^{-1} gần với giá trị 550 cm^{-1} đặc trưng cho dao động giữa nguyên tử Cu – O dọc theo trục ***c*** trong cấu trúc delafosite của mẫu khối thiêu kết ở nhiệt độ 900 và 1000^{o}C. Các phân tích về độ cứng (Vicker) kết hợp với XRD và FTIR cho thấy rằng mẫu chứa tỷ lệ pha delafossite lớn sẽ cho giá trị độ cứng nhỏ. Ngoài ra khi nhiệt độ thiêu kết tăng từ 800 lên 1400^{o}C thì nồng độ lỗ trống tăng từ 4×10^{16} cm^{-3} lên 3×10^{18} cm^{-3} thể hiện sự thay thế của ion Mg^{2+} cho ion Cr^{3+} trở nên hiệu quả hơn ở nhiệt độ cao

Từ khóa: $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$, delafossite, phản ứng pha rắn, dẫn điện loại ***p***.

GIỚI THIỆU

Vật liệu oxit delafossite có công thức biểu diễn chung là ABO_2 (1:1:2) (trong đó, A là một trong các nguyên tố Cu, Ag, Pd hoặc Pt với số oxi hóa +1 liên kết trực tiếp và thẳng hàng với 2 ion oxy; B là các nguyên tố kim loại có số oxi hóa +3, chẳng hạn như: Cr, Fe, Ga, In hoặc Al, được bao quanh bởi 6 ion oxy tạo thành một cấu trúc bát diện BO_6). Vật liệu ABO_2 có cấu trúc tinh thể có thể là dạng lục giác (hexagonal) hoặc hình thoi (rhomboheral) tương ứng với đối xứng nhóm không gian là *P6$_3$/mmc* và *R-3m* (**Hình 1**). $CuFeO_2$ là vật liệu delafossite đầu tiên được xác định bằng các phương pháp phân tích hóa học từ khoáng chất tinh khiết bởi G. S. Bohart [1] vào năm 1913. Kể từ đó đến nay có rất nhiều vật liệu delafossite khác đã được phát hiện và chế tạo bằng cách thay đổi các nguyên tố A và B. Việc sử dụng Pd hoặc Pt cho vị trí của A sẽ giúp nhóm vật liệu này đạt được độ dẫn điện tương tự như kim loại [2]. Trong khi đó, nếu A được thay thế bằng Ag hoặc Cu sẽ tạo thành bán dẫn [3]. Mặc cho sự phong phú về hợp thức hóa học cũng như tiềm năng trở thành vật liệu dẫn điện loại *p* của nhóm vật liệu này, cũng phải tới năm 1997 thông qua công bố của Kawazoe và cộng sự [4] trên tạp chí Nature thì vật liệu delafossite mới thật sự được quan tâm nghiên cứu. Kawazoe [4] và cộng sự đã chứng minh rằng vật liệu $CuAlO_2$ rất có tiềm năng trở thành vật liệu dẫn điện loại *p* và có độ truyền qua cao trong vùng khả kiến. Tiếp theo đó, năm 2001 nhóm nghiên cứu R. Nagarajan [5] và các cộng sự gây ấn tượng với độ dẫn điện đạt giá trị 220 S/cm của vật liệu delafossite $CuCrO_2$ pha tạp 5% Mg ở dạng màng mỏng. Gần đây , nhóm nghiên cứu M. Ahmadi [6] và cộng sự đã đạt được một kỷ lục mới về độ dẫn điện với vật liệu màng mỏng $CuCrO_2$ pha tạp 2.5% Mg được phún xạ trong môi trường có chứa khí Nitơ. Với bản chất là một bán dẫn loại *p* có độ dẫn điện cao, $CuCrO_2$ là một ứng cử viên tiềm năng cho các ứng dụng nhiệt điện [7–12], vật liệu quang xúc tác trong phản ứng tách nước [13], cảm biến [14] hoặc làm lớp truyền dẫn lỗ trống trong tế bào pin mặt trời perovskite [15]. Số lượng các nghiên cứu về vật liệu $CuCrO_2$ pha tạp Mg ở dạng khối bằng phương pháp phản ứng pha rắn ở nhiệt độ cao vẫn còn rất hạn chế. Trong nghiên cứu này, nhóm nghiên cứu tập trung khảo sát sự ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu

kết lên các đặc trưng cấu trúc của vật liệu $CuCrO_2$ pha tạp 5% Mg ($CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$).



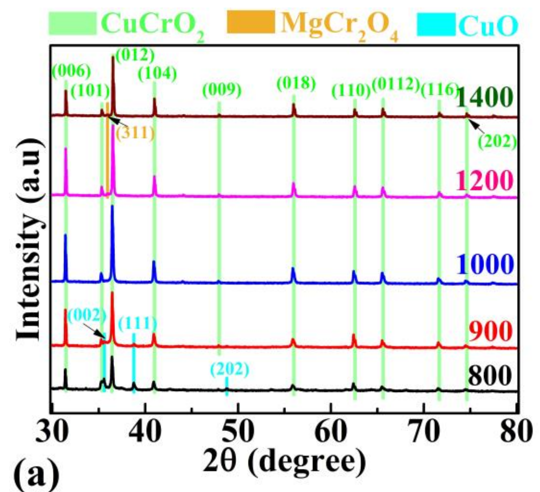
Hình 1: Cấu trúc tinh thể delafossite dạng rhomboheral với đối xứng nhóm không gian *R-3m*.

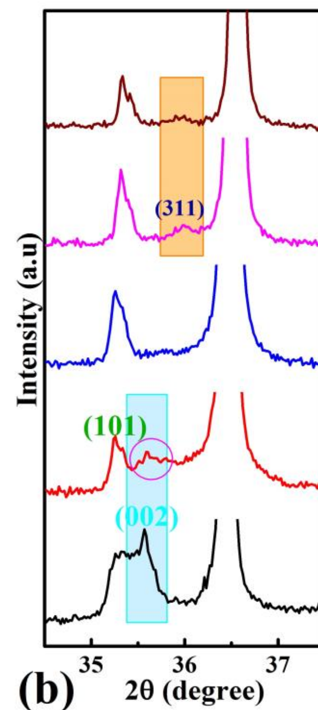
THỰC NGHIỆM

Mẫu khối $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ (CC5MO) được chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn. Để tạo thành hợp thức $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ (tức là Mg chiếm tỷ lệ 5% nguyên tử so với Cr) thì các oxit thành phần gồm Cu_2O (97%), Cr_2O_3 (98%) và MgO (99%) được cân với các khối lượng phù hợp. Các oxit thành phần được trộn lẫn với nhau cùng với nước cất hai lần với tỷ lệ khối lượng (1:1) và hỗn hợp này được nghiền trong cối nghiền bằng vật liệu Al_2O_3 liên tục trong 5 giờ. Hỗn hợp sau nghiền được sấy khô và ép tạo tạo hình. Khối vật liệu CC5MO sau khi ép được nung thiêu kết trong lò nung nhiệt độ cao tại các nhiệt độ khảo sát khác nhau.

Mẫu khối sau khi chế tạo được đánh giá bằng nhiều phương pháp phân tích khác nhau để xác định sự biến đổi cấu trúc theo sự thay đổi của nhiệt độ nung thiêu kết. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) (Bruker D8 Advanced) và phổ dao động hồng ngoại (FTIR) (Bruker Tensor 27 IR) được sử dụng để xác định sự thay đổi cấu trúc pha delafossite, sự tồn tại các pha thứ cấp cũng như sự chuyển pha theo nhiệt độ. Phép đo độ cứng Vicker (Nova series) giúp đánh giá mức độ thiêu kết của vật liệu. Bên cạnh đó, phép đo hiệu ứng Hall (Ecopia HMS 3000) cũng được sử dụng để đánh giá các tính chất điện gồm nồng độ hạt tải, độ linh động và điện trở suất của vật liệu khối CC5MO.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

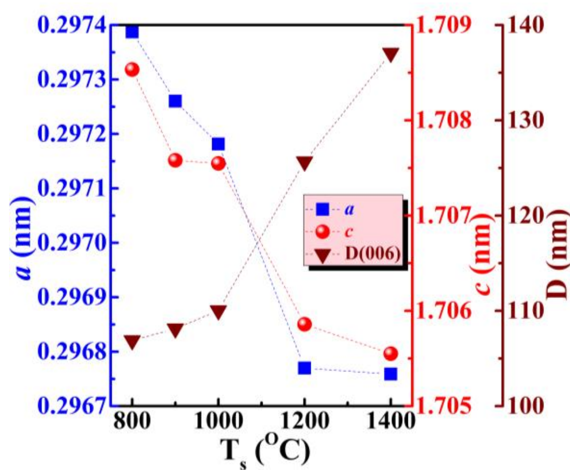




Hình 2: (a) Giản đồ nhiễu xạ tia X với góc đo 2θ = 30 – 80^O của các mẫu khối CC5MO theo sự thay đổi của nhiệt độ thiêu kết và (b) Phóng đại giản đồ nhiễu xạ tia X trong vùng góc đo 2θ = 34.5 – 37.5^O.

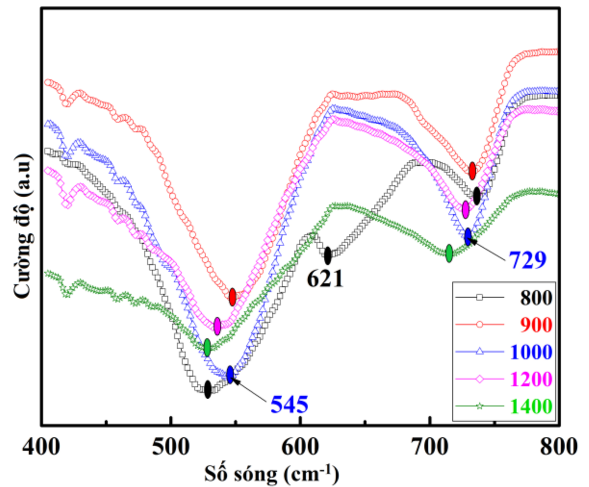
Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu khối CC5MO tại các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau trong **Hình 2(a)** cho thấy tất cả các mẫu đều tồn tại các đỉnh nhiễu xạ của cấu trúc delafossite theo chuẩn JCPDS # 39-0247. Đỉnh

nhiễu xạ (006) và (012) của pha delafossite tồn tại với cường độ chiếm ưu thế với tất cả các mẫu bất kể nhiệt độ thiêu kết. Như vậy, với nhiệt độ thiêu kết lớn hơn 800°C đã có thể hình thành cấu trúc delafossite. Sự thay đổi cấu trúc nhiễu xạ XRD của tất cả các mẫu chủ yếu diễn ra tại vùng 2θ = 35 – 37^O được thể hiện chi tiết trong **Hình 2(b)**. Tại nhiệt độ thiêu kết 800^{O}C, nhận thấy sự tồn tại đỉnh nhiễu xạ (002) của pha CuO tại vị trí 2θ = 35.5^O (JCPDS # 45-0937), cường độ đỉnh nhiễu xạ này giảm và biến mất khi nhiệt độ thiêu kết tăng lên 900 và 1000^{O}C. Nhóm tác giả T. N. M. Ngo [12] cũng khẳng định rằng khi nhiệt độ thiêu kết nhỏ hơn 850^{O}C sẽ tồn tại pha CuO trong cấu trúc vật liệu delafossite. Khi nhiệt độ thiêu kết đạt 1200 và 1400^{O}C, thì pha spinel $MgCr_2O_4$ lại xuất hiện thông qua sự xuất hiện đỉnh nhiễu xạ (311) tại vị trí 2θ = 35.9^O (JCPDS # 10-0351) dù cường độ rất nhỏ. Như vậy, từ phổ XRD nhận thấy rằng với nhiệt độ thiêu kết 1000^{O}C thì mẫu khối đạt được cấu trúc delafossite mà không có sự xuất hiện của pha thứ cấp.



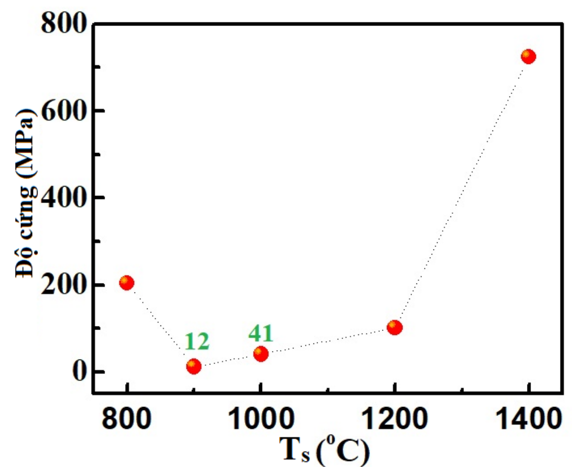
Hình 3: Sự phụ thuộc của các giá trị hằng số mạng a, c và kích thước tinh thể của mặt mạng (006) theo nhiệt độ nung thiêu kết.

Hằng số mạng ***a***, ***c*** và kích thước tinh thể mặt mạng (006) được xác định từ phổ XRD được thể hiện chi tiết trong **Hình 3**. Hằng số mạng ***a*** và ***c*** có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết. Điều này có thể giải thích bởi sự tồn tại của các sai hỏng mạng điện tích (Mg^{2+} xen kẽ) gây giãn nở mạng tinh thể có thể trở về đúng vị trí, tạo nên sự hoàn chỉnh mạng tinh thể hơn [16]. Sự tăng nhanh của kích thước hạt tinh thể mặt mạng (006) điển hình khi nhiệt độ lớn hơn 1200^{O}C trong khi hằng số mạng ***a*** và ***c*** không thay đổi đáng kể.



Hình 4: Phổ dao động hồng ngoại của các mẫu CC5MO với các nhiệt độ nung thiêu kết khác nhau.

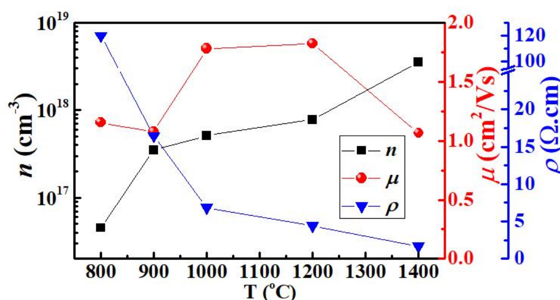
Các kết quả từ phổ dao động hồng ngoại trong **Hình 4** cho thấy hai vùng số sóng đặc trưng của cấu trúc delafossite tại vị trí xung quang giá trị 545 cm^{-1} và 729 cm^{-1} trương ứng sự dao động của Cu-O và Cr-O [17,18]. Bên cạnh đó, sự xuất hiện đỉnh hấp thụ tại số sóng 621 cm^{-1} là đặc trưng của dao động Cu-O trong cấu trúc CuO [19]. Các kết quả FTIR củng cố các kết quả XRD đã đề cập ở trên.



Hình 5: Độ cứng của các mẫu CC5MO theo sự thay đổi của nhiệt độ nung thiêu kết.

Hình 5 cho thấy sự phụ thuộc của độ cứng vào nhiệt độ nung thiêu kết. Khi tăng nhiệt độ nung thiêu kết từ 800 lên 900^{O}C, nhận thấy sự suy giảm đột ngột giá trị độ cứng từ 204 MPa xuống còn 12 MPa, giảm 17 lần. Điều này có thể được giải thích như sau: độ cứng của mẫu được nung thiêu kết ở 800^{O}C được đóng góp bởi pha CuO, sự suy giảm pha CuO khiến giá trị độ cứng giảm. Tương tự, sự xuất hiện của pha spinel $MgCr_2O_4$

ở nhiệt độ 1200 và 1400°C góp phần làm tăng giá trị độ cứng. Pha CuO và $MgCr_2O_4$ góp phần tăng độ cứng bởi vì cả hai pha này đều có dạng hình học của cấu trúc lập phương, trong khi đó cấu trúc delafossite có dạng cấu trúc hình khối lục giác. Sự gia tăng độ cứng của các mẫu có nhiệt độ nung thiêu kết từ 900 – 1200°C là do sự gia tăng kích thước hạt tinh thể của pha delafossite. Như vậy có thể thấy rằng, mẫu có chứa nhiều pha delafossite sẽ cho giá trị độ cứng nhỏ.



Hình 6: Sự thay đổi các giá trị nồng độ hạt tải (cm^{-3}), độ linh động (cm^2/V.s) và điện trở suất (Ω.cm) của các mẫu CC5MO theo nhiệt độ nung thiêu kết.

Giá trị nồng độ hạt tải (*n*), độ linh động (*μ*) và điện trở suất (*ρ*) của các mẫu thay đổi theo sự thay đổi nhiệt độ thiêu kết được mô tả chi tiết trong **Hình 6**. Việc tăng nhiệt độ nung thiêu kết giúp tăng giá trị nồng độ hạt tải lỗ trống với khoảng 2 bậc độ lớn từ 10^{16} lên 10^{18} cm^{-3}. Nồng độ hạt tải tăng dẫn đến sự giảm đáng kể giá trị điện trở suất tuân theo biểu thức $1/\rho = n\mu h$ (trong đó, *h* là điện tích lỗ trống), bởi vì giá trị độ linh động chỉ dao động xung quanh giá trị 1-1.5 $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$. Sở dĩ vật liệu delafossite có giá trị độ linh động thấp bởi vì tuân theo cơ chế dẫn kiểu "small polaron hopping" [20] – các lỗ trống dịch chuyển từ vị trí Cu này sang vị trí Cu khác, do đó việc tăng kích thước hạt cũng không ảnh hưởng lên độ linh động. Sự gia tăng nồng độ hạt tải khi tăng nhiệt độ có thể do sự đóng góp của việc Mg^{2+} đang tồn tại vị trí xen kẽ sẽ vào thay thế cho vị trí Cr^{3+} khi đạt nhiệt độ cần thiết như đã đề cập ở trên. Ngoài ra việc tăng nồng độ lỗ trống ở nhiệt độ cao còn có thể gây ra bởi sự đóng góp của khuyết Cu (V_{Cu}), bởi vì có sự suy giảm hằng số mạng ***a*** và ***c*** như đã thấy trong **Hình 3**.

KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này chúng tôi đã nghiên cứu một cách có hệ thống sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung thiêu kết lên các đặc trưng cấu trúc và tính chất điện của vật liệu delafossite $CuCrO_2$ pha tạp Mg theo phương pháp phản ứng pha rắn. Qua đó, đã cho thấy 1000°C là nhiệt độ cần và đủ để hình thành cấu trúc delafossite mà không lẫn tạp pha thứ cấp như CuO hoặc $MgCr_2O_4$, cũng như mẫu khối bắt đầu đạt được điện trở suất thấp ở nhiệt độ này. Bên cạnh đó, nhận thấy rằng vật liệu $CuCr_{0.95}Mg_{0.05}O_2$ chứa càng ít pha delafossite thì có độ cứng vật liệu càng thấp.

Lời cảm ơn

Đề tài nghiên cứu này được thực hiện thông qua tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐTĐL.CN-23/18).

Tài liệu tham khảo

1. Rogers AF, American Journal of Science, s4-35 (207), 290–4 (1913).

2. Albaalbaky A, Kvashnin Y, Ledue D, Patte R, Frésard R, Physical Review B, 96 (6), 1–6 (2017).

3. Garg A, Rao R, Crystals, 8 (6), 255 (2018).

4. Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H, Nature, 389 (6654), 939–42 (1997).

5. Nagarajan R, Duan N, Jayaraj MK, Li J, Vanaja KA, Yokochi A, Draeseke A, Tate J, Sleight AW, International Journal of Inorganic Materials, 3 (3), 265–70 (2001).

6. Ahmadi M, Asemi M, Ghanaatshoar M, Applied Physics Letters, 113 (24), 242101 (2018).

7. Hayashi K, Sato K, Nozaki T, Kajitani T, Japanese Journal of Applied Physics, 47 (1), 59–63 (2008).

8. Manickam R, Biswas K, Journal of Alloys and Compounds, 775 , 1052–6 (2019).

9. Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Bonningue C, Barnabé A, Tailhades P, Centre E, Thimont Y, Centre E, Monteiro JFHL, Siqueira EC, Vallis DS, de Andrade E, Barcote MVW, Jurelo AR, Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Tailhades P, Nanomaterials, 7 (7), 157 (2018).

10. Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Tailhades P, Nanomaterials, 7 (7), 157 (2017).

11. Meng Q, Lu S, Lu S, Xiang Y, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 63 (1), 1–7 (2012).

12. Ngo TNM, Palstra TTM, Blake GR, RSC Advances, 6 (94), 91171–8 (2016).

13. Scanlon DO, Watson GW, Journal of Materials Chemistry, 21 (11), 3655–63 (2011).

14. Tong B, Deng Z, Xu B, Meng G, Shao J, Liu H, Dai T, Shan X, Dong W, Wang S, Zhou S, Tao R, Fang X, ACS Applied Materials and Interfaces, 10 (40), 34727–34 (2018).

15. Dunlap-Shohl W, Daunis T, Wang X-M, Wang J, Zhang B, Barrera Mendez D, Yan Y, Hsu J, Mitzi DB, Journal of Materials Chemistry A, (2017).

16. Özgür ÜD, Avrutin V, Morkoç H, Molecular Beam Epitaxy. 2013. 369–416 p. (2013).

17. Suriwong T, Thongtem T, Thongtem S, Current Applied Physics, 14 (9), 1257–62 (2014).

18. Chuai Y-H, Wang X, Shen H-Z, Li Y-D, Zheng C-T, Wang Y-D, Journal of Materials Science, 51 (7), 3592–9 (2016).

19. Johan MR, Suan MSM, Hawari NL, Ching HA, International Journal of Electrochemical Science, 6 (12), 6094–104 (2011).

20. Sinnarasa I, Thimont Y, Presmanes L, Tailhades P, Nanomaterials, 7 (7), 157 (2017).

ULTRAHIGH-PERFORMANCE POLY-SI THIN FILM TRANSISTORS AND THEIR PERSPECTIVE APPLICATIONS

Nguyen Thi Huyen[1], Nguyen Thi Thuy[1]*, Tran Manh Cuong[1], & Shin-Ichiro Kuroki[2]

[1]Faculty of Physics, Hanoi National University of Education, 136 Xuan Thuy, Cau Giay, Hanoi.
[2]Res. Ins. for Nanodevice and Bio Systems, Hiroshima Univ., 1-4-2 Kagamiyama, Higashihiroshima, Japan.

*Email: nguyenthuy@hnue.edu.vn

Abstract:

Ultrahigh performance, low-temperature polycrystalline silicon (LTPS) thin film transistors (TFTs), which are comparable to single crystal Si devices, have been a key requirement to develop a new era of Si electronic technology for flat panel displays (FPD), integrated circuits (ICs), system on glass (SOG), and three dimensional (3-D) electronics. Recently, development in LTPS-TFT manufacturing technology has focused on improving the electrical properties of Si film, and reducing the cost in order to achieve commercialization. Electron field effect mobility enhancement of TFTs plays a decisive role in developing high performance LTPS-TFTs. Excimer Laser Annealing (ELA) and Continuous-Wave Laser Lateral Crystallization (CLC) have attracted much attention because of low fabrication costs and the high quality poly-Si thin film formation. In this research, multi-line beam continuous-wave laser lateral crystallization (MLB-CLC) was developed to realize (100)-dominantly oriented poly-Si film with large (100) silicon crystals. Poly-Si TFTs were fabricated on these films with low-temperature process below 550^{o}C and high-performance poly-Si TFTs with approximate 800 cm^{2}/Vs electron mobility were achieved on this film. This mobility is much higher than that of single silicon crystal transistors. The significant enhancement of transistors's performance brought about (100)-oriented siclicon crystals and highly biaxial tensile strain. These ultrahigh performance TFTs would open high-end applications in electronics such as high-speed glass sheet computer and medical applications.

Key words*:* poly-Si, TFTs, LTPS-TFTs, CLC

INTRODUCTION

Flat panel displays (FPDs) have been developed with the continuous growth of thin film transistors (TFTs) technologies for four decades. Recently, potential applications of TFTs such as integrated circuits (ICs), system on glass (SOG), and three dimensional (3-D) electronics have attracted much attention. For these applications, high-performance of TFTs at low temperature, which are comparable to single crystal Si devices, is a key requirement. Laser crystallized Poly-Si thin films have been promising semiconductors for such TFTs due to the low-temperature fabrication process[1-2]. Development in LTPS-TFT manufacturing technology focused on improving the electrical properties of Si film, and reducing the fabrication cost in order to achieve commercialization. Electron field effect mobility enhancement of TFTs plays a decisive role in developing high performance LTPS-TFTs. Excimer Laser Annealing (ELA) and Continuous-Wave Laser Lateral Crystallization (CLC) have been attracted much attention because of low fabrication costs and because they form high quality poly-Si thin film[3-5]. In this research, we applied a multi-line beam continuous-wave laser lateral crystallization (MLB-CLC) to develop poly-Si thin films, then, studied crystallinities and characteristics of poly-Si TFTs fabricated on these films.

EXPERIMENTAL

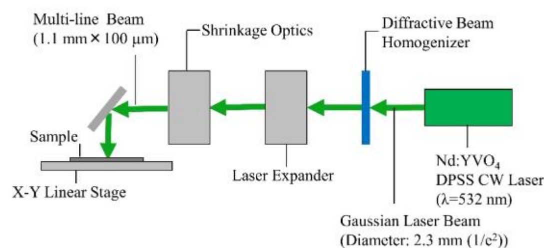


Fig. 1. A schematic of MLB-CLC system.

The schematic of MLB-CLC system is shown in Fig. 1. We used 532 nm continuous-wave (CW) laser of diode pump solid state (DPSS). The original laser beam has circular shape of 2.3 mm diameter and Gaussian energy distribution. After passing through the diffractive beam homogenizer and the optics, Gaussian beam is deformed into multiline parallel beam. The number of line beam and

energy distribution between line beams can be changed by adjusting the position of homogenizer and optics. The main steps of TFT fabrication process are shown in Fig. 2.

- Deposition a-Si (150 nm) and cap SiO_2 (100 nm)
- N_2 annealing (490^{0}C, 1 hour)
- Laser crystallization (MLB-CLC: laser power: 6 W, scan speed: 0.8 cm/s, overlapping ratio: 83%).
- Patterning poly Si channels (dry etching).
- Gate SiO_2 deposition (42 nm, ECR plasma CVD).
- Gate Mo metal sputtering.
- As Ion implantation (dose: 2x10^{15} cm^{-2}, 66keV).
- Activation annealing (550^{0}C, 30 min).
- Interlayer insulation film deposition (600 nm, APCVD).
- Forming contact holes.
- Mo metal pad sputtering.
- H_2 annealing (400^{0}C, 30 min).

Fig. 2. TFT fabrication process flow chart

RESULTS AND DISCUSSIONS

For forming large (100) poly-Si thin film, overlapping scanning was applied. The photomicrograph of a poly-Si thin film formed with overlapping scanning is shown in Fig. 3. It indicates that the microcrystal regions disappeared and the lateral-crystallized Si area was enlarged in the whole film with overlapping. The characteristics of poly-Si thin film was relatively uniform over large area.

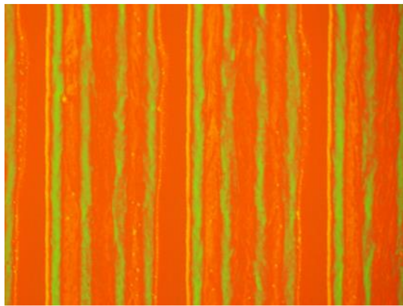


Fig. 3. Photomicrograph of laser-crystallized poly-Si thin film

Figure 4 shows crystallility of laser crystallized poly-Si thin film measured by X-ray diffraction (XRD) measurement. This graph indicates that only (400) peak was observed. The XRD intensity of (400) peak was very high and indicated that (100)-surface orientation was dominant in this film.

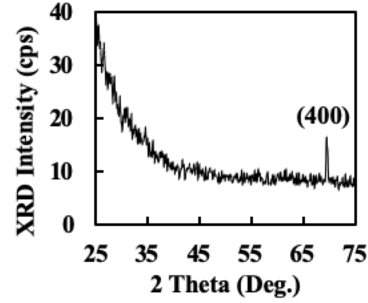


Fig. 4. XRD spectrum of laser crystallized poly-Si thin film formed by MLB-CLC with overlapping scanning.

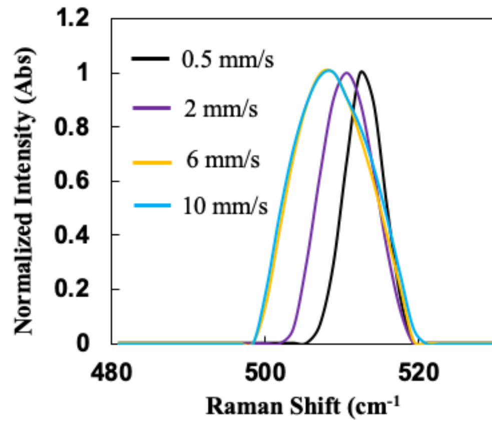


Fig. 5. Raman spectra of laser crystallized poly-Si thin films (Laser power: 6 W; scanning speed: 0.5 – 10 mm/s)

Figure 5 shows laser crystallized poly-Si thin films with laser power of 6 W and scanning speed varied from 0.5 to 10 mm/s. It indicates that the shifts of Raman peaks corresponding to the strain value of poly-Si thin films increased as the scanning speed increased and reached the maximal value at 6 to 10 mm/s. This high strain of poly-Si thin film would significantly enhance the performance of TFTs [6].

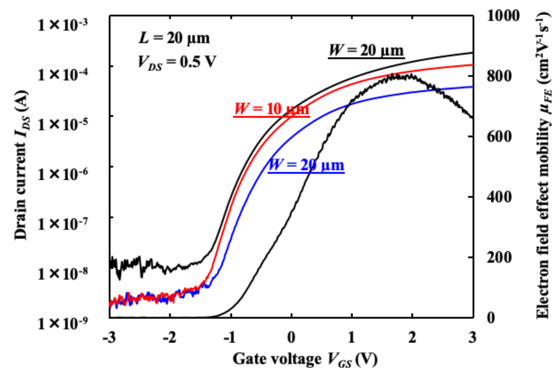


Fig. 6. I_{DS} – V_{GS} characteristics of laser-crystallized poly-Si TFTs (L = 10 µm; W = 5, 10, and 20 µm).

Figures 7 shows I_{DS} - V_{GS} characteristics of poly-Si TFTs with L = 10 μm and W = 5, 10, and 20 μm and the curve of the μ_{FE} versus V_{GS}. It is found that the characteristics of these parallel TFTs were similar. The ON/OFF ratios of about 10^4, V_{th} values of around -1.0 V, and S values of approximately 150 mV/dec were observed. We found that the μ_{FE} of approximately 800 cm^2/Vs was observed. Because of the probability of partial cross grain boundaries in the above 20 μm width devices, their performance exhibits a smaller value than that of others. This mobility is muchhigher than that of single silicon crystal transistors. With a low-temperature fabrication process these ultrahigh performance TFTs would develop applications in ICs, 3D electronics, and open higher applications in electronics such as high-speed glass sheet computer and medical applications. In order to develop these perspective applications, the uniformity of TFTs' performance need to be approved. This topics would be continously studied in the future.

CONCLUSION

Crystallinities of poly-Si thin films were studied with XRD and Raman spectra. It is found that the poly-Si thin films had a strongly (100) orientation with only (400) peak observed by XRD. The films also had a high tensile strain observed by Raman spectra. High performance poly-Si TFTs fabricated on these films with low temperature fabircation process were obtained and would develop various applications in electronics.

Acknowledgement

This research is supported by Ministry of Education and Training, Vietnam (Grant No. B2018-SPH-05-CTrVL).

References

1. A. Hara, M. Takei, F. Takeuchi, K. Suga, K. Yoshino, M. Chida, T. Kakehi, Y. Ebiko, Y. Sano, and N. Sasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43**, 1269 (2004).
2. N. Sasaki, Y. Nieda, D. Hishitani, Y. Uraoka, Thin Solid Films **631**, 112(2017).
3. T. T. Nguyen, M. Hiraiwa, and S.-I. Kuroki, Appl. Phys. Express, **10**(5), 056501(2017).
4. T. T. Nguyen, M. Hiraiwa, T. Koganezawa, S. Yasuno, and S.-I. Kuroki, Jpn. J. Appl. Phys. **57,** 031302(2018).
5. Thi Thuy Nguyen and Shin-Ichiro Kuroki *Jpn. J. Appl. Phys.* **58,** SBBJ08 (2019).
6. M. O. Baykan, S. E. Thompson, and T. Nishida, J. Appl. Phys. 108, 093716 (2010).

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU LAI POLYANILINE VỚI ỐNG NANO CACBON ĐA LỚP ỨNG DỤNG CHO CẢM BIẾN KHÍ H_2 Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG

Chu Văn Tuấn[1]*, Hoàng Văn Hán[1], Hoàng Thị Hiến[1], Phạm Thế Tân[1], Hồ Minh Tráng[2], Phạm Quang Hiếu[3], Nguyễn Trọng Nghĩa[2]

[1]Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên, Khoái Châu - Hưng Yên;
[2]Trung tâm quan trắc môi trường miền Bắc, 556 Nguyễn Văn Cừ, Long Biên, Hà Nội;
[3]Trung tâm quan trắc môi trường miền Trung và Tây Nguyên, 154 Trần Văn Trà, Hòa Xuân, Cẩm Lệ, Đà Nẵng

*Email: chuvantuan@utehy.edu.vn /chuvantuan78@mail.com

Tóm tắt:

Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai polyaniline với ống nano cacbon đa lớp (PANi/MWCNTs) trực tiếp trên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa định hướng ứng dụng cho cảm biến khí NH_3. Kết quả phân tích cấu trúc bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét và truyền qua (SEM/TEM) cho thấy vật liệu lai PANi/MWCNTs tổng hợp được phân bố đồng đều trên toàn bộ bề mặt điện cực, có cấu trúc xốp rất thích hợp làm vật liệu nhạy khí. Cấu trúc thành phần hóa học của PANi/MWCNTs được nghiên cứu bằng phổ FT-IR, UV-Vis, để xác định thành phần chất biến tính MWCNTs trên bề mặt vật liệu lai PANi/MWCNTs. Các kết quả thu được cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu lai PANi/MWCNTs đã cải thiện được độ nhạy, thời gian đáp ứng và thời gian hồi phục của cảm biến khí H_2 hoạt động ở nhiệt độ phòng.

Từ khóa: Vật liệu lai, polyaniline, multiwalled carbon nanotubes, H_2

GIỚI THIỆU

Kể từ khi 3 nhà khoa học Alan Heeger, Alan MacDiarmid và Shirakawa Hideki được giải Nobel hóa học năm 2000 [1], polyme dẫn đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trên thế giới. Polyme dẫn đơn lẻ được tạo bởi những nối đôi cacbon liên hợp (-C=C-C=C-), đây là sự nối tiếp của nối đơn C-C và nối đôi C=C, với các cấu trúc khác nhau như dây nano, ống nano, màng nano nhằm tăng diện tích bề mặt đáp ứng yêu cầu ứng dụng [2-4]. Ngoài ra, còn sự kết hợp của các chất pha tạp để tạo ra những tính chất ưu việt như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng lớn, thân thiện với môi trường, độ ổn định cao và đặc biệt khả năng ứng dụng trong các thiết bị quang học, cảm biến [5-9].

Gần đây đã thu hút được một lượng khá lớn các nhà khoa học nghiên cứu về vật liệu polyme dẫn composite cấu trúc một chiều nhờ sự kết hợp của các chất xúc tác với polyme để tạo ra những đặc tính ưu việt của polyme dẫn như độ dẫn cao, diện tích bề mặt riêng lớn làm tăng khả năng ứng dụng [8]. Cảm biến khí sử dụng vật liệu polyme dẫn có ưu điểm hoạt động ở nhiệt độ phòng, tuy nhiên độ nhạy còn hạn chế, thời gian hồi phục hồi đáp của cảm biến còn dài, khả năng tái sử dụng của cảm biến vẫn còn thách thức các nhà khoa học. Đó là sự kết hợp giữa PPy và PANi với các chất bán dẫn vô cơ, ôxít bán dẫn để tạo ra các vật liệu chức năng nhằm cải thiện các tính chất của cảm biến khí [8,12]. Do tính chất ưu việt của nó về mặt vật lí, hóa học, quang học và đặc biệt thân thiện với môi trường, loại vật liệu này ngày càng được sử rộng rãi trong các lĩnh vực của cuộc sống như trong công nghệ cảm biến sinh học, hóa học như cảm biến glucose trong máu, cảm biến miễn dịch, cảm biến AND, cảm biến khí NH_3 trên cơ sở polyaniline [13,14]. Đối với khoa học hiện đại, các vật liệu có cấu trúc nano được xem như là vật liệu tiềm năng đầy hứa hẹn cho ứng dụng trong khoa học công nghệ như vi điện tử, y sinh... và đã đạt được nhiều thành tựu nhất định. Ví dụ, họ vật liệu lai hóa vô cơ và hữu cơ rất thích hợp cho việc nâng cao hiệu suất trong việc chế tạo các cảm biến khí để kiểm soát môi trường sống, môi trường làm việc hay các loại cảm biến sinh học thích hợp cho việc phát hiện các tác nhân sinh học và chuẩn đoán bệnh [4-7,15]. Nhóm nghiên cứu của giáo sư Sivakumar và cộng sự đã sử dụng vật liệu lai PANi/TiO_2/PVC (poly vinyl alcohol) nâng cao hiệu suất cảm biến CH_3OH nhờ diện tích bề mặt lớn, khả năng điều chỉnh dễ dàng các hạt nano kim loại hoặc oxít kim loại vào trong mạch PANi [16]. Nhóm nghiên cứu của GS Pullithadathil B đã tổng hợp PANi/Au bằng phương pháp trùng hợp

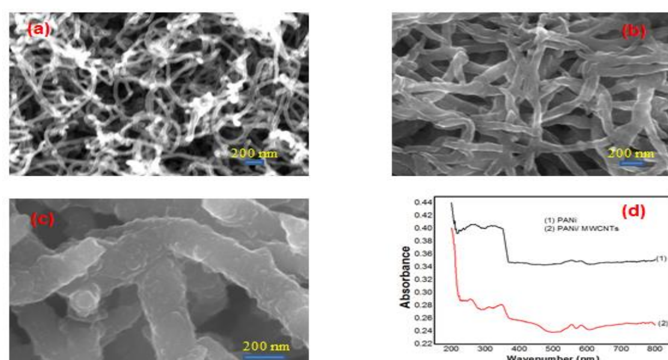
hóa học, tiềm năng ứng dụng nâng cao hiệu suất cảm biến khí NH_3 trong khoảng từ 1-5 ppm với độ nhạy cao (58,2%); thời gian hồi đáp 48 s, thời gian hồi phục 58 s ở nồng độ 1 ppm [6]

THỰC NGHIỆM

Nhằm mục đích như đã nêu ở trên đây, polyaniline composite được sử dụng làm vật liệu nhạy khí, được tổng hợp trực tiếp trên vi điện cực Pt bằng phương pháp điện hóa quét thế vòng trên hệ điện hóa AutoLab PGS302 (Metrohm AutoLab). Điện cực sử dụng để chế tạo cảm biến là vi điện cực Pt trên đế Si/SiO_2 có cấu tạo kiểu răng lược được chế tạo bằng công nghệ vi điện tử truyền thống [11]. Trước mỗi quá trình điện hóa, vi điện cực được xử lý bề mặt trong $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ (bão hòa), sau đó được hoạt hóa điện hóa trong dung dịch 0,5 M H_2SO_4 ở điện áp từ -1,5 V đến +2,2 V, tốc độ quét là 25 mV/s. Để pha tạp PANi/CNTs, sau khi xử lý bề mặt, các hạt nano sắt được cấy lên bề mặt vi điện cực (tạo mầm để cấy CNT lên) bằng cách ngâm vi điện cực trong dung dịch $FeSO_4$ 1 M trong 1 giờ, sau đó quét xung trong thời gian 15 giây để tạo các hạt nano Fe lên vi điện cực. Sau khi cấy các hạt nano sắt lên trên bề mặt điện cực, CNTs tiếp tục được mọc lên trên đó bằng phương pháp tổng hợp CVD ở nhiệt độ 700 ^oC trong thời gian 5 phút và 10 phút. Sau đó, tiến hành pha tạp PANi/CNTs, bằng cách điện hóa trong dung dịch $LiClO_4$ 0,1 M, pH = 7; 0,5 mM aniline 98%; tốc độ quét 0,1 mVs^{-1}; khoảng quét 0,00 ÷ 0,65 V; số vòng quét: 02 vòng. Sau quá trình điện hóa, vi điện cực được làm sạch bằng nước khử ion và được sấy khô ở nhiệt độ 80 ^oC. Mẫu sau khi tổng hợp, được phân tích cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét và phân tích thành phần hóa học bằng phổ tử ngoại UV-Vis và phổ hồng ngoại FT-IR. Thu thập và xử lý số liệu nhạy khí được thực hiện nhờ máy đo điện trở Keithley 6487 trên phần mềm VEE Pro

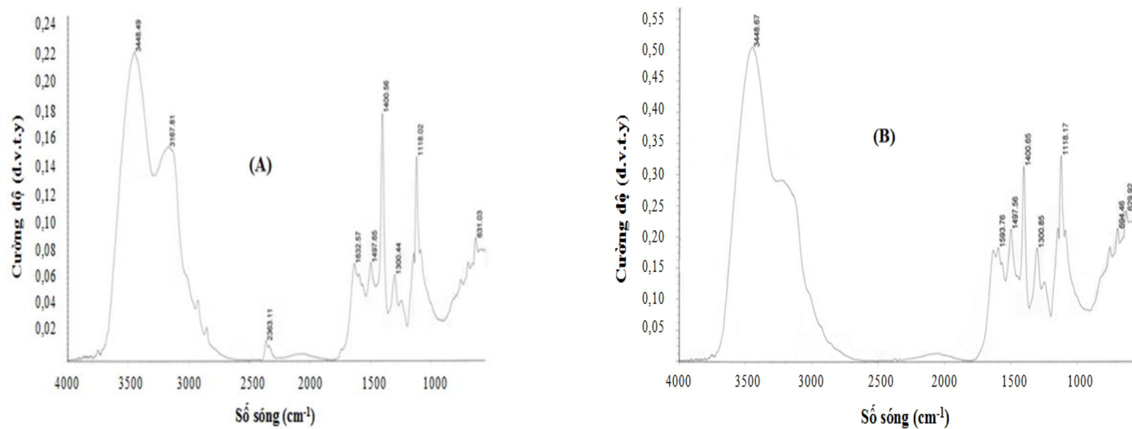
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 là kết quả phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét của dạng và sự phân bố của sợi CNTs, PANi/CNTs sau khi được phủ trên bề mặt điện cực. Các sợi CNTs thu được (hình 1a) có đường kính từ 5 đến 50 nm, chiều dài từ vài chục đến vài trăm micro mét khi tổng hợp ở nhiệt độ 700 ^oC trong thời gian 5 phút. Hình 1b là kết quả phân tích màng polyaniline nhận được bằng phương pháp quét thế vòng. Màng là tập hợp các sợi polyaniline có cấu trúc một chiều với đường kính sợi từ 50 nm đến 100 nm. Các sợi polyaniline xếp vuông góc với bề mặt điện cực, với một đầu hướng ra phía ngoài. Cấu trúc kiểu này cho một bề mặt riêng rất lớn. Với cấu trúc vô định hình, sự sắp xếp và liên kết giữa các phân tử và mạch đại phân tử không chặt chẽ. Điều này làm tăng khả năng hấp phụ/giải hấp phụ khí ở những điều kiện đẳng nhiệt nhất định. Khả năng hấp phụ/giải hấp phụ, tính nhạy khí cũng phụ thuộc vào thành phần chất pha tạp, yếu tố làm thay đổi cấu trúc bề mặt của vật liệu. Trong bài báo này, chúng tôi dùng PANi pha tạp thêm CNTs vào thành phần của PANi khi tổng hợp. Kết quả phân tích kính hiển vi điện tử quét (hình 2c) cho thấy ống CNTs có kích thước nhỏ hơn phân tán xen kẽ trong khối PANi bám lên vi điện cực. Bản thân polyme không tan nhưng các ion Cl^- trong dung dịch muối $LiClO_4$ tạo ra các cầu liên kết với PANi làm tăng khả năng phân cực. Khiến quá trình phân tán CNTs vào mạng các dây PANi được tốt hơn. Màng nhận được khi CNTs bám trên thành dây PANi có cấu trúc xốp đặc biệt, đều đặn, có chiều sâu. Cấu trúc này đang được quan tâm nghiên cứu và rất thích hợp trong ứng dụng phát triển các cảm biến khí hoạt động ở nhiệt độ phòng.

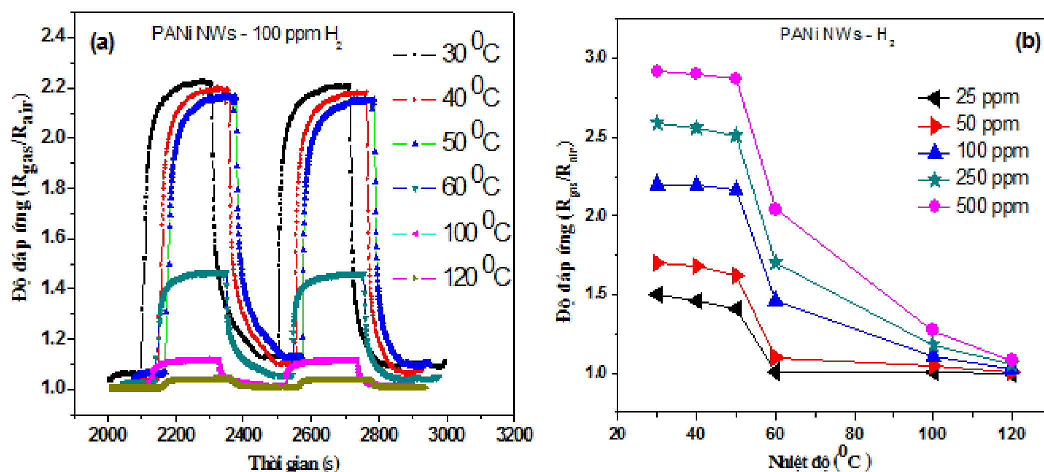


Hình 1: Ảnh FE-SEM của a) MWCNTs, b) PANi, c) PANi/ MWCNTs, d) Phổ UV-Vis của PANi/MWCNTs.

Để khẳng định có sự tồn tại của PANi, PANi/MWCNTs hình 1d cho thấy phổ UV-Vis được quan sát trong vùng từ 200 ÷ 800nm. Quan hệ cường độ hấp thụ trong phổ thu được khác nhau thể hiện ở độ mạnh yếu của đỉnh phổ được hấp thụ. Dải hấp thụ quang học tại 200-360nm là đặc tính của sự chuyển tiếp π-π^* trong cấu trúc vòng benzoid/quinoid phù hợp với dạng muối emeraldine của PANi đã thu được trong [17,18]. Ở PANi xuất hiện hai đỉnh phổ tù rõ rệt tại 269 nm và 319 nm, ở PANi/MWCNTs xuất hiện ba đỉnh phổ tù trung bình tại 319 nm, 345 nm, 256 nm và đặc biệt đỉnh phổ hấp thụ dạng bipolaron có độ dịch chuyển bước sóng tăng dần, do đó năng lượng giảm dần theo thứ tự đó, độ linh động bipolaron tăng dần và do đó độ dẫn điện của chất thu được cũng tăng dần theo thứ tự đó. Trên hình 2a đặc trưng phổ hồng ngoại FT-IR của PANi, kết quả chỉ ra dải hấp thụ tập trung ở khoảng 3448,49 cm^{-1} và 3167,81 cm^{-1} đặc trưng cho dạng NH_2^+ trong PANi, chứng tỏ đã có sự oxy hóa một lượng lớn muối emeraldin đã được tạo ra trên vi điện cực. Đỉnh hấp thụ đối xứng nhau tại 1632,57 cm^{-1} và 1497,65 cm^{-1} đặc trưng cho sự đồng tồn tại của các dạng benzen và quinoid trong mạng polyaniline. Nghĩa là, đặc trưng cho các kiểu dao động co dãn không đối xứng của cấu trúc lục giác vòng benzen tương ứng với 6 nguyên tử cácbon. Đỉnh hấp thụ của nhóm $R\text{-}SO_3^-$ tại 1300,44 cm^{-1} và liên kết C-N tại 1118,02 cm^{-1}. Đỉnh xuất hiện tại 631,03 cm^{-1} đặc trưng cho quá trình cặp đôi meta và ortho của nhân benzen, đặc trưng cho các dao động bẻ cong liên kết C-H theo hướng vào trong và ra ngoài mặt phẳng của benzen và quinoid [19]. Tỷ lệ cường độ dạng benzoid/quinoid đối với PANi là 7,0 (hình 2a), tuy nhiên khi thêm MWCNTs thì tỷ lệ cường độ tăng là 7,3 (hình 2b), điều đó cho thấy khi thêm MWCNTs thì lượng vòng benzoid tăng, dẫn đến độ dẫn điện của màng tăng lên.



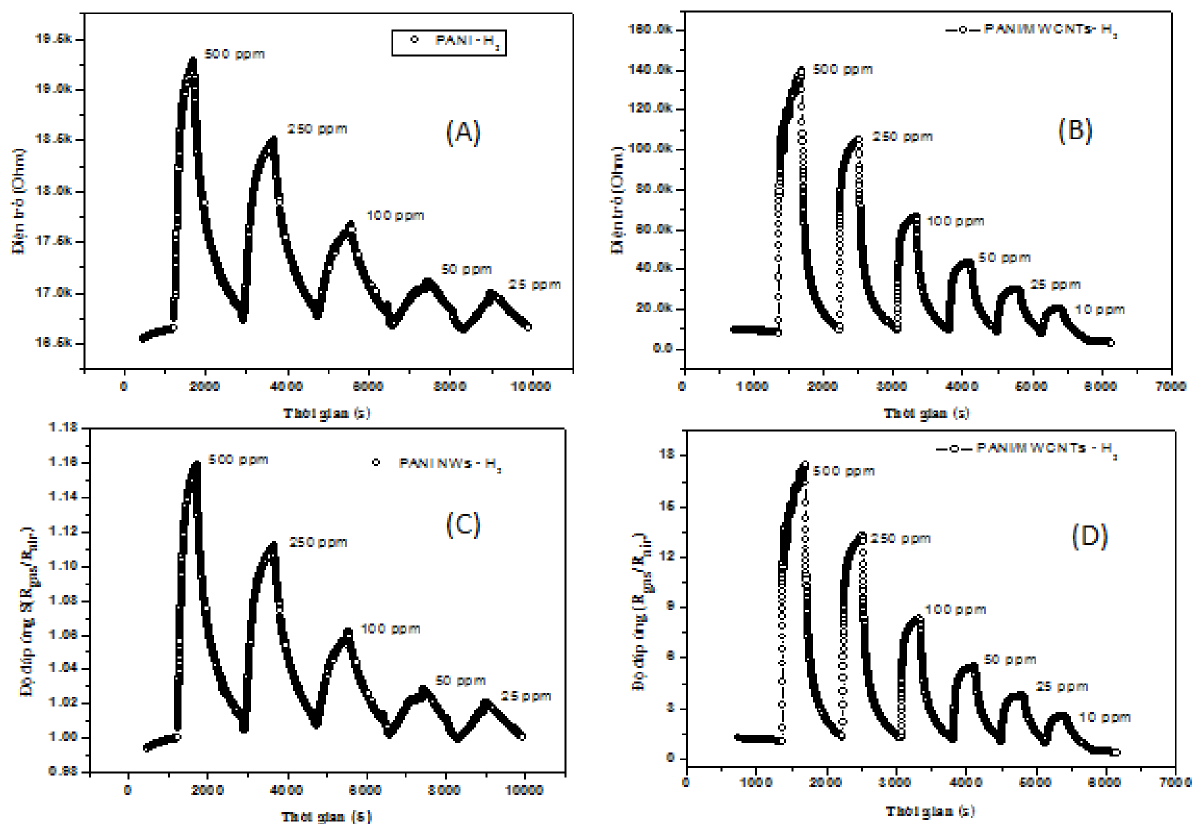
Hình 2: Phổ FT-IR của vật liệu lai (A) PANi, (B) PANi/MWCNTs



Hình 3: Đặc trưng quá độ của vật liệu PANi (a) 100 ppm H_2;(b) 25 - 500 ppm H_2

Khi nhiệt độ tăng, độ nhạy khí thay đổi không nhiều từ 30 ^{0}C đến 50 ^{0}C, nhưng đến 60 ^{0}C thì độ nhạy giảm hẳn và đến 120 ^{0}C hầu như không nhạy nữa (hình 3). Mặt khác, khi phân tử hấp thụ với năng lượng nhiệt lớn, có thể liên kết giữa các đám mây điện tử của phân tử đó với liên kết π của PANi yếu đi hay là khả năng trao đổi điện tử giữa chúng giảm đi. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với lý thuyết về polyme dẫn [20]. Từ những kết quả khảo sát trên cho thấy cảm biến khí sử dụng vật liệu dây nano PANi làm lớp nhạy khí hoạt động ở nhiệt độ thường cho độ đáp ứng là tốt nhất, đó chính là ưu điểm lớn nhất so với các cảm biến khí thông thường khác.

Trên cơ sở hình 4a,b cho thấy sự thay đổi điện trở của cảm biến khí H_2 sự khác biệt rõ ràng giữa vật liệu dây nano PANi và vật liệu lai PANi/MWCNTs. Điện trở của dây nano PANi tăng nhanh từ 16,5 kΩ lên đến 19,3 kΩ (hình 4a) và đặc biệt tăng lên đến 140 kΩ (hình 4b) của vật liệu lai PANi/MWCNTs khi nồng độ khí H_2 ở 500 ppm, điều đó chứng tỏ vật liệu lai PANi/MWCNTs có cấu trúc bề mặt xốp đặc biệt, đồng đều, có chiều sâu làm tăng diện tích bề mặt thì khả năng khếch tán khí vào tốt hơn, vị trí hấp thụ và nhả khi trên một đơn vị diện tích bề mặt màng là khác nhau do vậy độ nhạy khí đã tăng lên đáng kể. Kết quả này rất phù hợp với các nhận định ở phần phân tích cấu trúc vật liệu.



Hình 4: Giản đồ về sự thay đổi điện trở và độ đáp ứng của cảm biến H_2 a,c) PANi; b,d) PANi/MWCNTs.

Trên cơ sở hình 4c,d cho thấy độ đáp ứng của cảm biến khí H_2 sự khác biệt rõ ràng giữa vật liệu dây nano PANi và vật liệu lai PANi/MWCNTs, khả đáp ứng với khí H_2 trở lên tăng mạnh, khi nồng độ khí H_2 từ 10 ppm đến 500 ppp, độ đáp ứng thay đổi từ 1,16 đến 17,89 khi pha tạp với MWCNTs. Khi pha tạp với MWCNTs, nó như là một chất xúc tác để tăng khả năng nhạy khí lên đến nhiều lần. Điều này chứng tỏ rằng nhờ có MWCNTs tác động mạnh đến nguyên tử N^+ trong mạch PANi làm cho khả năng dịch chuyển điện tử của mạch PANi hoặc giữa các mạch PANi với nhau, dẫn tới độ nhạy tăng lên [21]. Dải nồng độ H_2 khảo sát ở đây thay đổi từ 10, 25, 50, 100, 250 và 500 ppm điều này cho thấy khả năng phát hiện ở nồng độ tương đối thấp nằm trong giới hạn mùi khó chịu. Tín hiệu của cảm biến được sử dụng rất ổn định và có độ lặp lại, độ tin cậy cao. Như vậy, cảm biến khí trên cơ sở vật liệu lai PANi/MWCNTs có thể ứng dụng tốt để phát hiện khí H_2 với ngưỡng giới hạn phát hiện nồng độ khí thấp dưới 10 ppm. Thời gian hồi đáp của cảm biến H_2 trong trường hợp này là 29 s, thời gian hồi phục của cảm biến trong trường hợp này là 190 s tương ứng với nồng độ khí H_2 100 ppm.

KẾT LUẬN

Trong công trình này, vật liệu lai PANi/MWCNTs có cấu trúc nano làm lớp nhạy khí cho độ nhạy khí H_2. Khi lai hóa dây nano PANi bằng MWCNTs thì độ đáp ứng tăng lên nhiều lần, độ đáp ứng đạt đến 8.5 khi đáp ứng với 100 ppm khí H_2 trong khi chưa lai hóa thì độ đáp ứng chỉ đạt 1.06, cảm biến có thể nhạy ở nồng độ tương đối thấp dưới 10 ppm H_2. Kết quả thu được cho thấy khả năng đưa ra thị trường một loại cảm biến khí mới, hoạt động ở nhiệt độ phòng, khá ổn định, có độ lặp lại, độ tin cậy cao và độ nhạy tuyến tính với nồng độ khí H_2.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2017.305

Tài liệu tham khảo

1. Hideki Shirakawa, Conducting, Nobel 2000, Kyoto 2001.

2. Seon Joo Park, Oh Seok Kwon, Ji Eun Lee, Jyongsik Jang, and Hyeonseok Yoon, Sensors (Basel) 14(2), 3604-3630 (2014).

3. Apinya Puangjan, Suwan Chaiyasith, Saniporn Wichitpanya, Sirirat Daengduang, Silarin Puttota, Journal of Electroanalytical Chemistry 782, 192-201 (2016)

4. Kavita Arora, Nirmal Prabhakar, Subhash Chand, B.D. Malhotra, Biosensors and Bioelectronics 23, 613-620 (2007)

5. Hyeonseok Yoon, Nanomaterials 3, 524-549 (2013).

6. Abdulla S, Dhakshanamoorthi J, Dinesh VP and Pullithadathil B, Biosensors & Bioelectronics 6(2), 1000165 (2015).

7. Mihaela Baibarac, Pedro Gómez-Romero; Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6, 1-14 (2006).

8. Shaohuang Weng, Jianzhang Zhoua, Zhonghua Lina (2010), Synthetic Metals 160, 1136-1142 (2010).

9. D. Li, J.X. Huang, R.B. Kaner, Accounts of Chemical Research 42, 135-145 (2009).

10. J. Wilson, S. Radhakrishnan, C. Sumathi, V. Dharuman (2012) Sensors and Actuators B: Chemical 171-172, 216-222 (2012).

11. Hoang Thi Hien, Ho Truong Giang, Tran Trung, Chu Van Tuan, Sensors and Actuators B: Chemical 249, 348-356 (2017).

12. Sadanand Pandey, Journal of Science: Advanced Materials and Devices 1 (2016) 431 - 453.

13. Wu Lei, Weimeng Si, Yujuan Xu, Zhenyan Gu, Qingli Hao, Microchimica Acta 181 (7), 707-722 (2014).

14. M. Matsuguchi, A. Okamoto, Y. Sakai, Sensors and Actuators B: Chemical 94, 46-52 (2003).

15. Ajeet Kaushik, Rajesh Kumar, Sunil K. Arya, Madhavan Nair, B. D. Malhotra, and Shekhar Bhansali; Chemical Reviews 115 (11), 4571-4606 (2015).

16. E Subramanian, R Dhana Ramalakshmi, N Vijayakumar, G Sivakumar, Indian journal of engineering and materials sciences 19, 237-244 (2012).

17. C.Barbero, M.C. Miras, B.Schnyder, O. Haas, R. Kotz, Journal of Materials Chemistry, 4, 1775-1783 (1994).

18. J.L.Bredas, Conjugaties and Related Materials, Ed, by W.R.Salaneck, I.Lunstrom, B. Ranby, Oxford University Press, NewYork, P.195 (1993)

19. X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay, Sensors and Actuators B: Chemical,123, 107-113 (2007)

20. M. Ghosh, A. Barman, S. K. De, S. Chatterjee, Journal of Applied Physics, 84, 806-812 (1998).

21. Hua Bai, Gaoquan Shi, Sensors, 7, 267-307 (2007).

CẢI THIỆN HỆ SỐ CÔNG SUẤT NHIỆT ĐIỆN BẰNG CÁCH ĐỒNG PHA TẠP Al VÀ Ga DỰA TRÊN VẬT LIỆU NỀN Ô-XÍT KẼM

Nguyễn Hữu Trương[1]*, Phạm Thanh Tuấn Anh[1], Hoàng Văn Dũng[1,3], Lại Thị Hoa[3], Phạm Kim Ngọc[2,3], Tạ Thị Kiều Hạnh[2,3], Lê Nguyễn Bảo Thư[4], Lê Văn Ngọc[5] , Hoàng Dũng[3], Trần Cao Vinh[1], Phan Bách Thắng[3]

[1] Phòng Thí nghiệm Vật liệu kỹ thuật cao, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM
[2] Khoa Khoa học và Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp.HCM
[3] Trung tâm Nghiên cứu vật liệu cấu trúc nano và phân tử (INOMAR), Đại học Quốc gia Tp.HCM
[4] Bộ môn Toán Lý, Trường Đại học Công nghệ thông tin, Đại học Quốc gia Tp.HCM
[5] Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Tp. HCM

*Email: nhtruong@hcmus.edu.vn

Tóm tắt:
Vật liệu khối dẫn điện loại n dựa trên nền vật liệu ZnO được đánh giá có nhiều tiềm năng trong ứng dụng chế tạo thiết bị nhiệt điện. Tuy nhiên, hệ số công suất nhiệt điện PF = $S^2\sigma$ (với S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện) của vật liệu ZnO thuần khá thấp. Trong nghiên cứu này, việc tổng hợp vật liệu khối ZnO đơn pha tạp 5 at.% Ga được viết tắt là GZO và ZnO đồng pha tạp Ga, Al với tỉ lệ Zn:Ga:Al = 95:4,5:0,5 % at, viết tắt là AGZO. Kết quả phân tích độ dẫn điện cho thấy độ dẫn điện của khối AGZO giảm hơn so với GZO nhưng không đáng kể. Trong khi đó, xét tại nhiệt độ phòng, hệ số Seebeck của khối AGZO tăng khoảng 40,7 % so với khối GZO. Điều này dẫn đến hệ số công suất (PF) của khối AGZOO (~180 $\mu W/mK^2$) tăng ~ 66,7% so với khối GZO (~108 $\mu W/mK^2$). Việc cải thiện bước đầu về hệ số công suất mở ra những tiềm năng mới về khả năng cho hệ số phẩm chất cao và ứng dụng của vật liệu ZnO pha tạp trong lĩnh vực nhiệt điện.

Từ khóa: Vật liệu nhiệt điện, vật liệu khối, ZnO pha tạp, hệ số công suất nhiệt điện.

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây, sự phát triển vượt bậc trong lĩnh vực nghiên cứu vật liệu mới cùng với sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật đã mở ra những ứng dụng to lớn của ngành Khoa học Vật liệu trong đời sống. Bên cạnh đó, vấn đề về môi trường, khí hậu, năng lượng trở thành mối quan tâm hàng đầu của các nước trên thế giới. Đặc biệt là sự nóng lên toàn cầu và hạn chế của các nguồn năng lượng thúc đẩy các nhà nghiên cứu tìm kiếm các nguồn năng lượng mới, sạch, thân thiện với môi truờng, đáp ứng cho nhu cầu sử dụng năng lượng là vấn đề cấp thiết hiện nay. Trong xu hướng tìm các nguồn năng lượng sạch thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch đang ngày càng cạn kiệt dần như sử dụng sức gió (máy phát điện sức gió), sức nước (thủy điện lớn, nhỏ), sức nóng mặt trời (pin mặt trời); người ta đã chú ý đến việc sử dụng các nguồn nhiệt dư thừa trong công nghiệp (luyện kim, hóa chất…) bằng quá trình vật lý chuyển năng lượng nhiệt thành năng lượng điện nhờ vật liệu có hiệu ứng nhiệt điện cao, trên cơ sở đó nghiên cứu xây dựng các trạm phát điện, các điện cực sử dụng ở nhiệt độ rất cao[1][6][7]… Nhiệt điện được coi là chìa khóa để vượt qua cuộc khủng hoảng năng lượng trong tất cả các lĩnh vực kỹ thuật và khoa học bởi nhiều nguyên nhân. Công nghệ này là ổn định và hoàn toàn không gây bất kỳ loại ô nhiễm môi trường hoạt động của nó là dễ dàng và không có sử dụng bộ phận chuyển động nên không gây tiếng ồn, các vật liệu nhiệt điện không có tính phóng xạ độc hại.[2] Vật liệu nhiệt điện rất đa dạng có thể được lựa chọn theo thứ tự các ưu tiên về chi phí, kích thước, điều kiện vật lý và hóa học. Các nguồn nhiệt điện rất linh hoạt và có khả năng hoạt động ở nhiệt độ cao[3][4][5].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành đánh giá các tính chất nhiệt điện, cụ thể là hệ số công suất (PF) của vật liệu khối ZnO pha tạp Gali (viết tắt GZO) và ZnO đồng pha tạp 2 nguyên tố Gali và Al (viết tắt là AGZO).

THỰC NGHIỆM

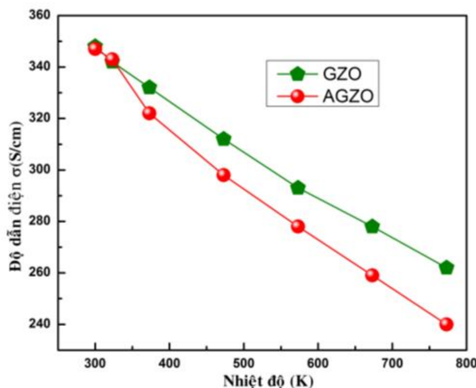
Từ nguồn hóa chất là các bột ô-xít ZnO, Ga_2O_3, Al_2O_3 có độ tinh khiết cao nhập khẩu của hãng hóa chất Merck, chúng tôi tiến hành chế tạo vật liệu khối GZO với tỉ lệ % nguyên tử Zn:Ga = 95:5 và AGZO với tỉ lệ % nguyên tử Zn: Ga: Al = 95 : 4,5 : 0,5 với quy trình chế tạo khép kín tại Phòng thí nghiệm Vật liệu Kỹ thuật cao (ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Tp. HCM). Các

vật liệu khối được thiêu kết ở nhiệt độ 1400^{o}C trong môi trường không khí. Sau khi chế tạo, nhóm nghiên cứu dùng phương pháp nhiễu xạ tia X bằng Hệ máy BRUKER D8-Advanced (đặt tại Trung tâm Inomar – ĐHQG.HCM) để xác định cấu trúc của vật liệu, sử dụng máy ULVAC-RIKO ZEM-3 M8 (gửi mẫu phân tích tại Korea), với vùng nhiệt độ khảo sát từ nhiệt độ phòng đến 500^{o}C, bước nhảy: 100^{o}C và đo trong môi trường khí He.

Để xác định các thông số về độ dẫn điện và hệ số Seeback theo nhiệt độ từ đó đánh giá về hệ số công suất (PF) của vật liệu. Với các phương pháp trên, nhóm nghiên cứu có thể đánh giá bước đầu về tính chất nhiệt điện của vật liệu khối GZO và AGZO, qua đó làm cơ sở định hướng việc nghiên cứu loại vật liệu dẫn điện loại n với mục tiêu ứng dụng làm điện cực dạng khối trong các thiết bị nhiệt điện.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

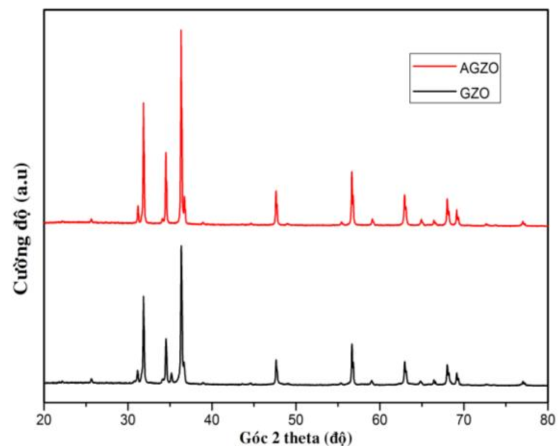
Theo kết quả biểu diễn như hình 1, nhìn chung độ dẫn điện của các mẫu GZO và AGZO có giá trị xấp xỉ nhau và có cùng quy luật giảm khi nhiệt độ tăng. Độ dẫn điện của 2 vật liệu cho thấy rằng các mẫu khối có bản chất là bán dẫn suy biến, hoặc gần kim loại. Sự giảm độ dẫn điện thông thường gây ra bởi sự suy giảm của nồng độ điện tử.



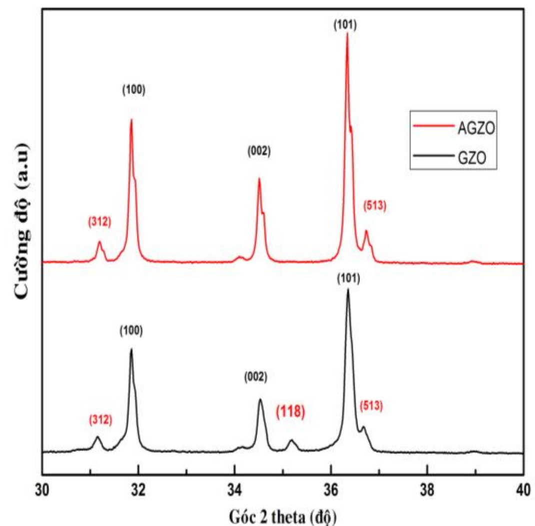
Hình 1: Độ dẫn điện theo nhiệt độ của vật liệu GZO và AGZO

Sự giảm độ dẫn điện có thể giải thích rằng, Ga hay Al trong vật liệu có một phần bị oxy hóa dẫn tới hình thành ô-xít Al_2O_3 hay Ga_2O_3 khi xử lý nhiệt độ cao. Nhận thấy phù hợp với sự tương đồng về cấu trúc tinh thể của GZO và AGZO (theo hình 1) là có sự phân tách pha thứ cấp trên kết quả nhiễu xạ tia X của 2 loại vật liệu này có thể đã làm giảm độ dẫn điện.

Qua giản độ nhiễu xạ tia X các vật liệu GZO, AGZO trên Hình 2 cho ta thấy được các đỉnh phổ đặc trưng cao nhất ở các vị trí góc 2θ tương ứng với vị trí mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110) là tất cả các đỉnh đặc trưng tương đương với giản đồ nhiễu xạ tia X của cấu trúc tinh thể lục giác Wurtzite của vật liệu ZnO. Điều này cũng cho thấy rằng đối với việc pha tạp các tạp chất Ga, Al thì vẫn chưa làm ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể Wurtzite đặc trưng này. Cường độ tương đối của các đỉnh trong giản đồ XRD của các mẫu thay đổi không đáng kể.



Hình 2: Phổ nhiễu xạ tia X tổng thể của vật liệu khối GZO và AGZO

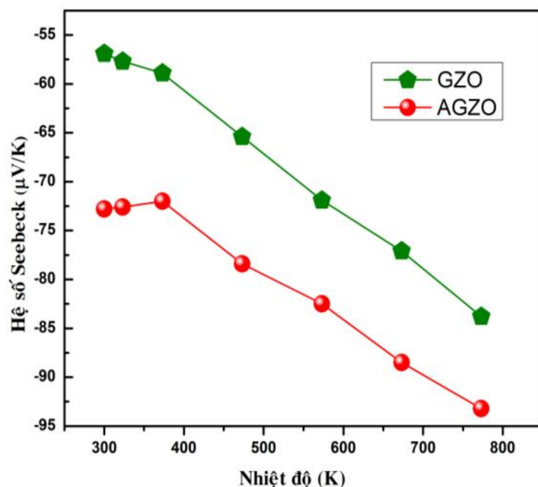


Hình 3: Phổ nhiễu xạ tia X của vật liệu khối GZO và AGZO trong khoảng góc nhiễu xạ 2θ từ 30^o đến 40^o.

Tuy nhiên, sự pha tạp tạp chất AGZO có xu hướng cho chất lượng tinh thể tốt hơn so với mẫu pha tạp đơn chất GZO. Quan trọng hơn,

theo Hình 3 thấy được sự khác biệt lớn nhất đến từ vùng góc nhiễu xã 2θ = 30^o – 40^o xung quanh vị trí các đỉnh (100), (002) và (101) của các mẫu. Có thể thấy ngoài các mặt mạng của nền ZnO thì các mẫu GZO, AGZO đều xuất hiện thêm ít nhất một mặt tinh thể thuộc pha spinel $Ga_2Zn_9O_{12}$ (JCPDS #50-0448).[10]

Cụ thể, ở mẫu GZO có sự phân tách pha thứ cấp như tại các mặt mạng (312), (118) và (513), trong khi đó khi có sự pha tạp thêm một hàm lượng đủ nhỏ Al ở mẫu AGZO thì pha spinel (118) đã bị triệt tiêu, chính điều này đã góp phần cải thiện đáng kể tính chất tinh thể của vật liệu. Do đó, có thể nhận định rằng, sự pha tạp đơn chất hay đồng pha tạp và loại tạp chất có ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của vật liệu khối ZnO, đặc biệt là sự phân tách pha thứ cấp spinel. Việc đồng pha tạp có xu hướng làm làm giảm phân tách pha và cải thiện chất lượng tinh thể AGZO trong mạng tinh thể ZnO[8][9]. Qua đó, mở ra một giải pháp nghiên cứu là việc lựa chọn tạp chất pha tạp sẽ cho phép điều khiển cấu trúc tinh thể từ đó điều khiển được các tính chất nhiệt điện của vật liệu khối ZnO.

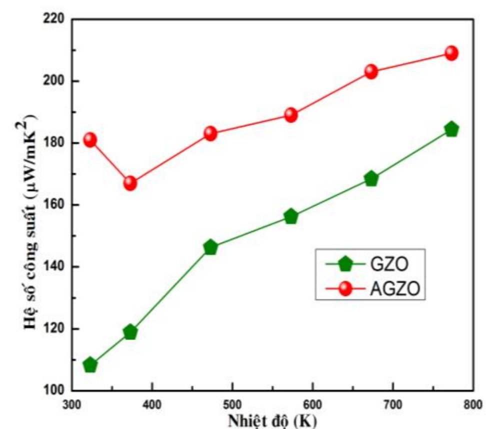


Hình 4: Hệ số Seebeck của vật liệu khối GZO và AGZO theo nhiệt độ.

Kết quả về hệ số Seebeck như Hình 4, tất cả các mẫu đều có giá trị âm. Điều này chỉ ra bản chất của các vật liệu khối GZO, AGZO là bán dẫn loại n với hạt tải đa số là điện tử. Do sự chi phối của nồng độ điện tử trong các mẫu lên độ dẫn điện và hệ số Seebeck, mẫu có độ dẫn điện tốt do nồng độ hạt tải cao, tuy nhiên lại dẫn đến hệ số Seebeck nhỏ do tỷ lệ nghịch với giá trị nồng độ hạt tải tuân theo hệ thức Pisarenko. Khi nhiệt độ tăng, hệ số Seebeck của tất cả các mẫu tăng, do nồng độ hạt tải giảm, và phù hợp với sự giảm của độ dẫn điện theo nhiệt độ (bán dẫn suy biến).

Các tạp chất khác nhau Ga hay Al khi đơn pha tạp Ga hay đồng pha tạp Ga, Al vào khối ZnO sẽ cho khả năng đóng góp nồng độ điện tử khác nhau. Qua đó, trong quá trình thiêu kết, khả năng kết hợp của Al và Ga vào mạng tinh thể ZnO có xu hướng kém hơn đơn pha tạp Ga, dẫn đến nồng độ điện tử trong khối GZO cao hơn và hệ số Seebeck nhỏ hơn so với khối AGZO. Kết quả ở nhiệt độ phòng, hệ số Seebeck của mẫu AGZO đạt 72,5 µV/K, cải thiện được ~ 40,7% so với mẫu GZO có giá trị ~ 51,5 µV/K. Khi khảo sát ở nhiệt độ cao, mẫu AGZO có hệ số Seebeck lớn nhất S = 93 µV/K (773K) và hệ số Seebeck thấp nhất S ~ 80 µV/K (773K) ở mẫu GZO.

Hệ số công suất được xác định thông qua biểu thức PF = $S^2\sigma$, với S là hệ số Seebeck và σ là độ dẫn điện.



Hình 5: Hệ số công suất PF của vật liệu khối GZO và AGZO theo nhiệt độ.

Theo kết quả như Hình 1.5, tại nhiệt độ phòng, hệ số công suất của AGZO đạt giá trị lớn nhất (~ 180 µW/mK^2) tăng 66,67% so với mẫu GZO (~108µW/mK^2). Khi nhiệt độ tăng dần đến 773K, nhận thấy hệ số công suất của các mẫu GZO, AGZO tăng liên tục và hệ số công suất lớn nhất đạt được PF ~ 210 µW/mK^2 ở mẫu AGZO tại nhiệt độ 773K, là cao hơn so với GZO có PF ~ 175 µW/mK^2.

KẾT LUẬN

Việc đồng pha tạp 2 nguyên tố Ga và Al đã cải thiện đáng kể về tính chất nhiệt điện, cụ thể là làm tăng mạnh hệ số công suất PF của vật liệu khối ZnO. Đây là kết quả làm tiền đề cho những

nghiên cứu về vật liệu khối loại n dựa trên ZnO pha tạp các nguyên tố nhóm III(A) nhằm tìm ra được tỉ lệ tạp chất đồng pha tạp phù hợp nhất để có thể ứng dụng trong các thiết bị nhiệt điện.

Lời cảm ơn

Đề tài nghiên cứu này được thực hiện thông qua tài trợ của Bộ Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐTĐL.CN-23/18).

Tài liệu tham khảo

1. S.F. Tie and C.W. Tan, Renew. Sustain. Energy Rev. **20**, 82 (2013).

2. C. Haddad, C. Périlhon, A. Danlos, M.X. François, and G. Descombes, Energy Procedia **50**, 1056 (2014).

3. Bowen Cai, Haihua Hu, Hua-Lu Zhuang, Jing Feng Li, Journal of Alloys and Compounds (2019).

4. Ehsan Ghafari, Frederico Severgnini, Seyedali Ghahari, Yining Feng, Eu Jin Lee, Chaoyi Zhang, Xiaodong, and Na Lu, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co.KGA. Published 2018.

5. Gunstein Skomedal, Tore Vehus, Nikola Kanas, Sathya P. Singh, Mari-Ann Einarsrud, Kjell Wiik, Peter Hugh Midleton, Journal of Materials Today: Proceedings 8 pages 696- 705, (2019).

6. Gangjian Tan, Michihiro Ohta and Mercouri G. Kanatzidis, Philosophical Transactions A, A 377:20180450 (2019).

7. S. Twaha, J. Zhu, Y. Yan, and B. Li, Renew. Sustain. Energy Rev. **65**, 698 (2016).

8. Sielmann C, Walus K, Stoeber B. Zinc exhaustion in ZnO electrodeposition. Thin Solid Films. 2015.

9. Jiang CY, Sun XW, Lo GK, Kwong DL, Wang XJ. Improved dye-sensitized solar cells with a ZnO-nano flower photoanode. Applied Physics Letters. 2007.

10. hiroyuki Hayashi, Rong Huang, Hidekazu Ikeno, Fumiyasu Oba, Satoru Yoshioka, and Isao Tanaka, Applied Physics Letters 89, 181903 (2006).

NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG CỦA BIẾN TỬ ÁP ĐIỆN LANGEVIN

Nguyễn Văn Thịnh[1*], Võ Thanh Tùng [2], Lê Phước Định[2], Lê Ngọc Minh[2], Phạm Thị Thanh Minh[3]

[1]Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật, Đại học Đà Nẵng;
[2]Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế;
[3]Trường THPT chuyên Hùng Vương, Gia lai.

*Email: thinhdhdn@mail.com; vttung@hueuni.edu.vn

Tóm tắt:

Các biến tử Langevin được sử dụng để tạo siêu âm công suất cao ở tấn số thấp. Các biến tử loại này thường được sử dụng trong các máy rửa siêu âm dùng trong công nghiệp, các ứng dụng trong lĩnh vực thuỷ âm, điển hình là hệ thống SONAR săn ngầm trang bị cho quân chủng Hải quân. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng phương pháp phần tử hữu hạn (FEM) dựa trên phần mềm COMSOM Multiphysics để nghiên cứu các tính chất của biến tử Langevin trên nền vật liệu PZT- 4. Kết quả đã xác định được sự phụ thuộc tần số kích thích của độ dịch chuyển cấu trúc của biến tử, áp suất âm, trở kháng âm riêng và tổng công suất phát xạ của biến tử.

Từ khóa*:* Langevin, phương pháp phần tử hữu hạn, PZT – 4, Sonar, biến tử siêu âm, FEM.

GIỚI THIỆU

Sự phát triển các ứng dụng khác nhau của siêu âm công suất đỏi hỏi phải có các biến tử siêu âm với vận tốc dao động cực đại lớn hơn. Vận tốc dao động cực đại lớn hơn sẽ dẫn đến áp suất âm mạnh hơn trong chất lỏng và do đó hiệu ứng cavitation âm học sẽ được tăng cường [1-3].

Biến tử Langevin thường được sử dụng để tạo ra siêu âm tần số thấp và công suất cao [1,7]. Biến tử Langevin dạng truyền thống gồm cặp biến tử áp điện được kẹp giữa hai khối kim loại hình trụ để tăng độ dịch chuyển cực đại của dao động các biến tử áp điện cũng như tính ổn định khi hoạt động [8,9]. Nhiều thiết kế khác nhau đã được thực hiện chủ yếu tập trung vào việc thay đổi phần đầu của biến tử để có thể khuếch đại độ dịch chuyển dao động của biến tử Langevin [10-12]. Peshkovsky và các cộng sự đã tổng kết các nguyên tắc thiết kế phần đầu của biến tử siêu âm trong lý thuyết "5 phần tử" của mình và cho thấy rằng phần đầu biến tử có dạng hình nón cụt sẽ cho hệ số khuếch đại lớn [4-6]. Trong bài báo này chúng tôi sử dụng phương pháp phần tử hữu hạn dựa trên phần mềm COMSOL Multiphysics để nghiên cứu các đặc trưng của biến tử Langevin với đầu phát xạ có dạng hình nón cụt cũng như các đặc tính của trường áp suất âm do biến tử sinh ra trong môi trường nước.

PHƯƠNG PHÁP

1. Cơ sở lý thuyết

Các biến tử áp điện hoạt động dựa trên hiệu ứng áp điện để chuyển đổi các tín hiệu điện thành các dao động cơ học. Hiệu ứng áp điện được mô tả bằng các tensor ứng suất T, tensor biến dạng S, liên hệ giữa chúng với điện trường và cảm ứng điện theo các phương trình [1].

$$\mathbf{S} = s^E\mathbf{T} + d^t\mathbf{E} \quad (1)$$

$$\mathbf{D} = d^t\mathbf{T} + \varepsilon^T\mathbf{E} \quad (2)$$

Phương trình (1) mô tả biến dạng cơ học **S** của phần tử áp điện khi chịu tác dụng của ứng suất cơ học **T** và điện trường **E**. Quan hệ giữa hai đại lượng cơ học được xác định thông qua ma trận hệ số đàn hồi s^E, các đại lượng điện và cơ liên hệ với nhau bởi ma trận hằng số áp điện d^t. Cảm ứng điện được xác định bởi phương trình (2), trong đó các hệ số áp điện d_{ij} và ma trận hằng số điện môi ε^T xác định quan hệ giữa các đại lượng điện và cơ học.

Trong hai phương trình trên, S và T là các ma trận 6×1, E và D là các ma trận 1×3, s^E là ma trận 6×6, d là ma trận 3×6 (d^T là ma trận chuyển vị của d) còn ε^T là ma trận 3×3.

Đối với các biến tử Langevin hoạt động trong 33-mode, thì hệ hai phương trình (1) và (2) trở

thành [1]:

$$\begin{cases} S_1 = s_{13}^E T_{3+} + d_{31}E_3 & (a) \\ S_2 = s_{23}^E T_{3+} + d_{32}E_3 & (b) \\ S_3 = s_{33}^E T_{3+} + d_{33}E_3 & (c) \\ D_3 = d_{33}T_{3+} + \varepsilon_{33}^T E_3 & (d) \end{cases} \quad (3)$$

Phương trình (3c) và (3d) là hai phương trình cơ bản của biến tử.

Khi biến tử dao động trong chất lỏng nó tạo ra một trường âm. Trường âm trong chất lỏng được mô tả bởi áp suất âm thỏa mãn phương trình.

$$\frac{1}{\rho_0 v^2}\frac{\partial^2 p}{\partial t^2} + \nabla\left[-\frac{1}{\rho_0}\nabla p - q\right] \quad (4)$$

trong đó: ρ_0 là mật độ chất lỏng, v là vận tốc âm trong môi trường, **q** và **Q** lần lượt là các nguồn âm đơn cực và lưỡng cực.

Các đặc trưng âm học của biến tử Langevin trong chất lỏng bao gồm [3].

Trở kháng âm riêng (Specific Acoustic Impedance) Zaco được xác định bởi công thức:

$$Z_{aco} = \frac{1}{Z_0}\frac{\iint_S p dS}{\iint v_n dS'} \quad (5)$$

trong đó: Z_0 là trở kháng đặc trưng của chất lỏng và có giá trị bằng tích của mật độ của chất lỏng và vận tốc âm trong chất lỏng tại nhiệt độ 293,15K, v_n là thành phần pháp tuyến của vận tốc tại mặt tiếp xúc với chất lỏng.

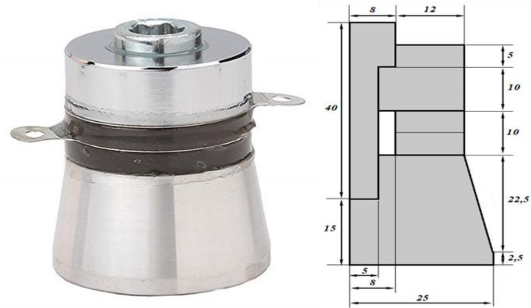
$$P_{tot} = \iint_{(S)} \vec{I} d\vec{S} \quad (6)$$

Trong (6), I cường độ âm hiệu dụng trên mặt phát xạ S của biến tử.

2. Mô hình thực nghiệm

Biến tử Langevin được sử dụng để mô phỏng có hình dạng và kích thước như trên hình 1, các kích thước của mô hình tính bằng mm.

Vật liệu áp điện sử dụng ở đây là PZT – 4, các khối kim loại và vít làm bằng thép, nhôm hoặc titan. Các tính chất của vật liệu được cho trong bảng 1 và 2.



Hình 1. Hình dạng của biến tử Langevin và nửa mặt cắt của biến tử sử dụng trong mô phỏng.

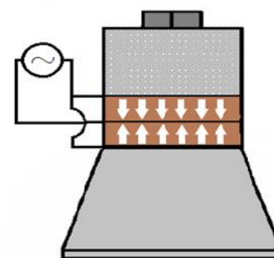
Bảng 1. Mật độ khối lượng, modul Young và tỷ số Poisson của thép, nhôm, titan và PZT–4.

Vật liệu	Mật độ (kg/m^3)	Modul Young (Gpa)	Tỷ số Poison
Thép	7850	205	0,28
Nhôm	2700	70	0,33
Titan	4506	115,7	0,321
PZT- 4	7500	65	0,34

Bảng 2. Các hệ số vật liệu của gốm PZT – 4

$\varepsilon_{ij}^T/\varepsilon_0$			d_{ij} (pC/N)					
$\varepsilon_{11}^T/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{22}^T/\varepsilon_0$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	d_{15}	d_{24}	d_{31}	d_{32}	d_{33}	
1474	1475	1300	496	496	-123	-123	289	
s^E 10^{-12} m^2/N								
s_{11}^E	s_{12}^E	s_{13}^E	s_{22}^E	s_{23}^E	s_{33}^E	s_{44}^E	s_{55}^E	s_{66}^E
12,3	-4,05	-5,31	12,3	-5,31	15,5	39	39	32,7

Các bản gốm áp điện được phân cực theo các hướng ngược nhau và điện áp điều khiển xoay chiều có giá trị cực đại là 40V.

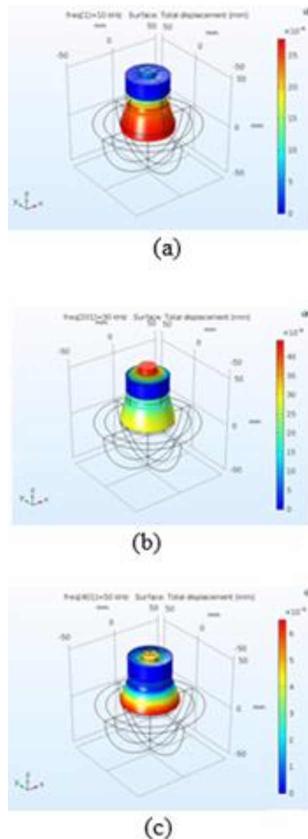


Hình 2. Sơ đồ nguồn điều khiển và hướng phân cực của các bản gốm áp điện.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

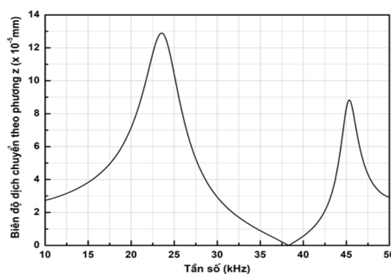
Các đặc tính của biến tử Langevin được nghiên cứu bằng phương pháp phần tử hữu hạn sử dụng phần mềm COMSOL Multiphysics dải tần số từ 10 kHz – 50 kHz, bước tính là 0,1 kHz.

Trên hình 3 là độ dịch chuyển cấu trúc của biến tử ở các tần số 10kHz, 30kHz và 50kHz



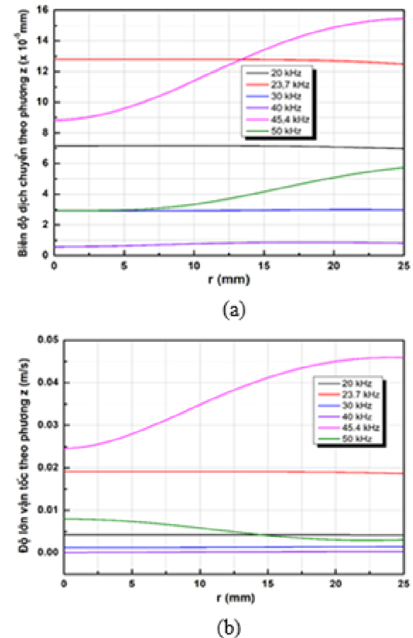
Hình 3. Độ dịch chuyển cấu trúc biến tử Langevin ở các tần số: (a)10kHz, (b) 30kHz, (c) 50kHz

Sự phụ thuộc tần số của biên độ dịch chuyển theo trục z (trục biến tử) của điểm nằm tại tâm của bề mặt phát xạ của biến tử được cho trên hình 4. Từ đó ta thấy rằng biên độ dịch chuyển có hai cực đại tại tần số 23,7kHz và 45,4 kHz.

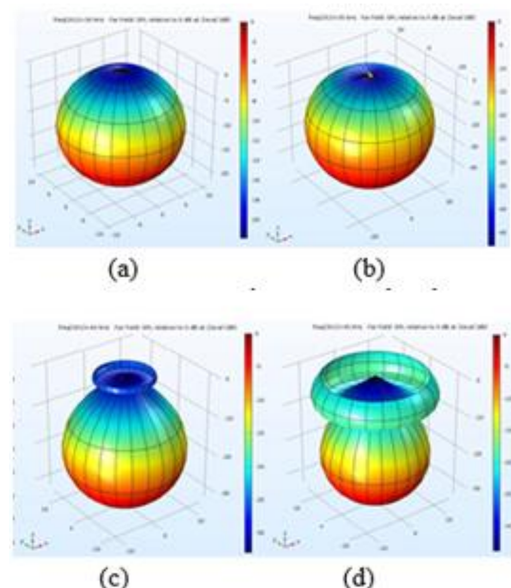


Hình 4. Sự phụ thuộc tần số của biên độ dịch chuyển của điểm nằm tại tâm của mặt phát xạ của biến tử.

Hình 5 biểu diễn sự phụ thuộc của biên độ dịch chuyển và độ lớn vận tốc theo phương z của các điểm trên bề mặt phát xạ của biến tử vào khoảng cách tính từ tâm bề mặt ở các tần số khác nhau. Từ hình vẽ này ta thấy rằng ở các tần số thấp (< 35kHz) độ dịch chuyển và vận tốc của các điểm trên bề mặt phát xạ là khá đồng đều và gần như không phụ thuộc vào khoảng cách đến tâm của bề mặt; kiểu dịch chuyển này của biến tử được gọi là piston mode. Ngoài ra ta cũng thấy rằng biên độ dịch chuyển và độ lớn vận tốc của các điểm khác nhau trên bề mặt biến tử lớn nhất ở các tần số 23,7kHz và 45,4 kHz.



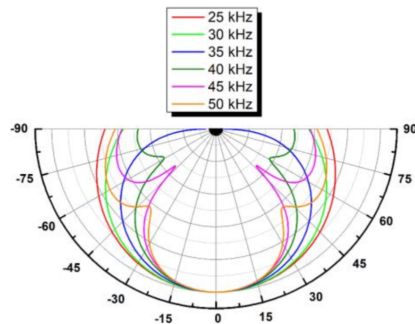
Hình 5. Biên độ dịch chuyển theo phương z (a) và độ lớn vận tốc theo phương z (b) của các điểm trên mặt phát xạ của biến tử tại các tần số khác nhau.



Hình 6. Mức áp suất âm ở các tần số: (a) 30 kHz, (b) 35 kHz, (c) 40kHz và (d) 45 kHz

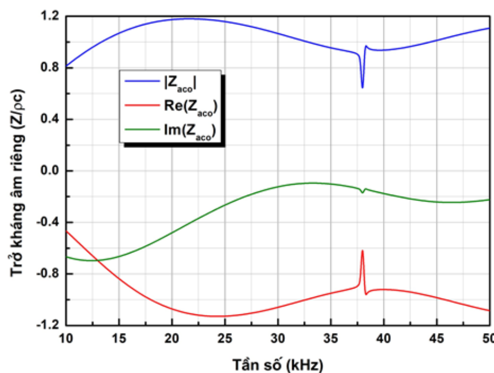
Hình 6 là các đồ thị 3 chiều của mức áp suất âm trong chất lỏng sinh ra do dao động của các điểm trên bề mặt phát xạ của biến tử ở các tần số 30kHz, 35kHz, 40 kHz và 45kHz. Mức áp suất

âm được tính với gốc là áp suất âm ở khoảng cách 10 m tính từ bề mặt biến tử. Từ các đồ thị này ta thấy rằng, ở các tần số nhỏ hơn 35kHz, trường áp suất âm có tính đẳng hướng còn ở các tần số cao hơn đặc tính này của trường áp suất âm mất đi. Điều này có thể thấy rõ hơn trên đồ thị ở dạng cực của mức áp suất âm (còn gọi là mẫu chùm) ở các tần số kích thích khác nhau cho trên hình 7.



Hình 7. Đồ thị dạng cực của mức áp suất âm ở các tần số khác nhau

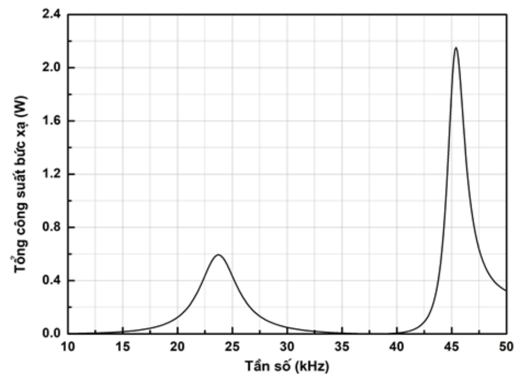
Sự phụ thuộc tần số của trở kháng âm riêng của bề mặt tiếp xúc với nước của phần đầu biến tử được biểu diễn trên hình 8. Trên đồ thị có thể thấy được một tần số cộng hưởng và phản cộng hưởng trong miền từ 35 kHz đến 40 kHz.



Hình 8. Sự phụ thuộc tần số của giá trị tuyệt đối, phần thực và phần ảo của trở kháng âm riêng tại mặt phân cách giữa mặt phát xạ của biến tử và nước

Sự phụ thuộc của tổng công suất âm bức xạ của biến tử cho trên hình 9. Ta thấy rằng đồ thị có hai cực đại tại các tần số 23,7 kHz và 45,4 kHz.

Các kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả mô phỏng trạng thái dao động của biến tử ở trên. Trong miền tần số thấp, độ dịch chuyển và trường vận tốc ở bề mặt phát xạ của các điểm khác nhau trên biến tử là khá đồng đều dẫn tới sự đẳng hướng của trường âm do biến tử phát ra. Tần số ứng với các cực đại của công suất âm cũng chính là các tần số ứng với các cực đại của độ dịch chuyển và độ lớn vận tốc của các điểm trên bề mặt phát xạ của biến tử.



Hình 9. Tổng công suất âm bức xạ của biến tử trong dải tần số từ 10kHz – 50kHz

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp phần tử hữu hạn dựa trên phần mềm COMSOL Multiphysics chúng tôi đã khảo sát các đặc trưng của biến tử Langevin với phần đầu là hình nón trên nền vật liệu PZT – 4. Các kết quả này có tính định hướng cho việc nghiên cứu thực nghiệm để chế tạo biến tử Langevin trong các ứng dụng siêu âm công suất tại bộ môn Vật lý chất rắn, khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ tài chính từ "Đề tài cấp Quốc gia trong Chương trình phát triển Vật lý đến năm 2020, mã số ĐTĐLCN.10/18".

Tài liệu tham khảo

[1]. T.J. Mason, J.P. Lorimer (2002). Applied Sonochemistry: Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA.

[2]. T.J. Mason (2003). Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future, Ultrason. Sonochem. Vol. 10, pp. 175–179.

[3]. A.S. Peshkovsky, S.L. Peshkovsky (2010). "Industrial-scale processing of liquids by highintensity acoustic cavitation-the underlying theory and ultrasonicequipment design principles", Sonochemistry: Theory Reactions and Syntheses, and Applications, Nova Science publishers, pp. 63 -104.

[4]. S.L. Peshkovsky, A.S. Peshkovsky (2007).

Matching a transducer to water at cavitation: acoustic horn design principles, Ultrason. Sonochem. Vol. 14, pp. 314–322.

[5]. S.L. Peshkovsky, A.S. Peshkovsky (2008). Shock-wave model of acoustic cavitation, Ultrason. Sonochem. Vol. 15, pp. 618–628.

[6]. A.S. Peshkovsky, S.L. Peshkovsky (2010). Acoustic cavitation theory and equipment design principles for industrial applications of high-intensity ultrasound (Physics Research and Technology) Nova Science Publishers, Hauppauge, NY.

[7]. H. Allik, K.M. Webman, J.T. Hunt (1974). Vibrational response of sonar transducers using piezoelectric finite elements, J. Acoust. Soc. Am. Vol. 56, pp. 1782–1791.

[8]. E.A. Neppiras (1973). The prestressed piezoelectric sandwich transducer. Ultrasonics International Conf. Proc., pp. 295–302.

[9]. E. Heikkola, K. Miettinen, P. Nieminen (2006). Multiobjective optimization of an ultrasonic transducer using NIMBUS, Ultrasonics. Vol. 44, pp. 368–380.

[10]. E. Eisner (1963). Design of sonic amplitude transformers for high magnification, J. Acoust. Soc. Am. Vol. 35, pp. 1367–1377.

[11]. A. Bangviwat, H.K. Ponnekanti, R.D. Finch (1991) Optimizing the performance ofpiezoelectric drivers that use stepped horns, J. Acoust. Soc. Am. Vol. 90, pp. 1223–1229.

[12]. K. Adachi, S. Ueha (1990). Modal vibration control of large ultrasonic tools with the use of wave-trapped horns, J. Acoust. Soc. Am. Vol. 87, pp. 208–214.

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ LÀM VIỆC ĐẾN CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT NHẠY KHÍ CỦA VẬT LIỆU CẦU MICRO γ-FeOOH

Vũ Xuân Hiền*, Đặng Đức Vượng, Nguyễn Đức Chiến

Viện Vật lý Kỹ thuật, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, số 01 Đại Cồ Việt, Hà Nội

*Email: hien.vuxuan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Sắt oxyhydroxides là một vật liệu thú vị được ứng dụng chính trong xử lý nước thải. Tuy nhiên, các nghiên cứu về tính chất nhạy khí của vật liệu này vẫn còn thiếu. Chúng tôi giới thiệu một quy trình đơn giản để tổng hợp các quả cầu γ-FeOOH có kích thước micromet với bề mặt gồ ghề. Quá trình hình thành của pha γ-FeOOH sau khi tổng hợp được thảo luận. Các đặc tính nhạy khí của vật liệu đã tổng hợp được nghiên cứu bằng các khí NH_3, H_2S, NO_2 và SO_2. Ảnh hưởng của nhiệt độ làm việc (từ 100 °C đến 300 °C) đến cấu trúc vật liệu và đặc tính nhạy của cảm biến khí được nghiên cứu.

Từ khóa*:* Kim loại; Ôxít sắt; Cảm biến khí; Cấu trúc nano.

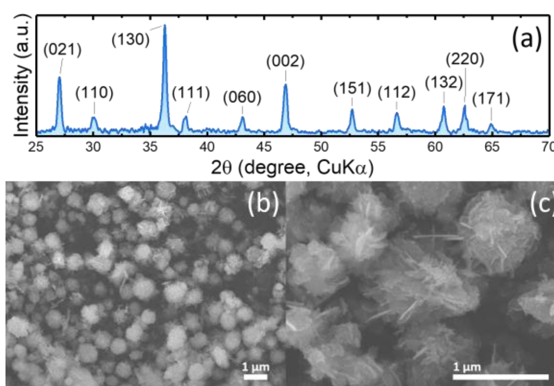
GIỚI THIỆU

Các oxit-hydroxit sắt bao gồm α-FeOOH,-FeOOH và γ-FeOOH là các chất bán dẫn với bề rộng vùng cấm hẹp (~ 2.1 eV) [1]. Vật liệu này đã thu hút sự chú ý rộng rãi về các ứng dụng làm chất xúc tác cho quá trình phân hủy các chất ô nhiễm độc hại dưới sự chiếu sáng của tia cực tím (UV) hoặc ánh sáng nhìn thấy [2]. Các cấu trúc nano của các vật liệu này hầu hết được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học, ví dụ: Phản ứng dung dịch ở nhiệt độ thấp [1], phương pháp thủy nhiệt [3], tổng hợp dung môi [4], phương pháp oxy hóa dung dịch [5], v.v. Gần đây, FeOOH vô định hình đã được mọc trên lá Ni bằng phương pháp tổng hợp nhiệt thủy phân [6]. Tuy nhiên, các nghiên cứu liên quan đến tổng hợp trực tiếp FeOOH bằng lá sắt vẫn còn hạn chế.

Mặc dù FeOOH đã được nghiên cứu rộng rãi [7-9], nhưng các đặc tính nhạy khí của vật liệu này chưa được nghiên cứu cụ thể. Thông thường, các oxy-hydroxit sắt được sử dụng làm pha trung gian để tạo thành Fe_2O_3 trước khi nghiên cứu các đặc tính nhạy khí [10,11]. Các nghiên cứu liên quan khác đã điều tra các đặc tính cảm biến của FeOOH bị biến đổi hoặc trộn bởi các vật liệu khác [12,13]. Do đó, việc tìm hiểu các đặc tính cảm biến khí của cấu trúc nano FeOOH rất quan trọng để hiểu và thiết kế các hệ thống cảm biến trong tương lai liên quan đến vật liệu này.

Trong nghiên cứu này, cấu trúc cầu micro FeOOH được tổng hợp bằng quá trình oxy hóa của tấm sắt trong dung dịch NH_4OH ở 40 °C. Các đặc tính cảm biến khí của vật liệu này được khảo sát bởi hệ thống kiểm tra khí động với nhiệt độ hoạt động 100-300 °C. Sự thay đổi hình thái và cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) và nhiễu xạ tia X (XRD).

THỰC NGHIỆM



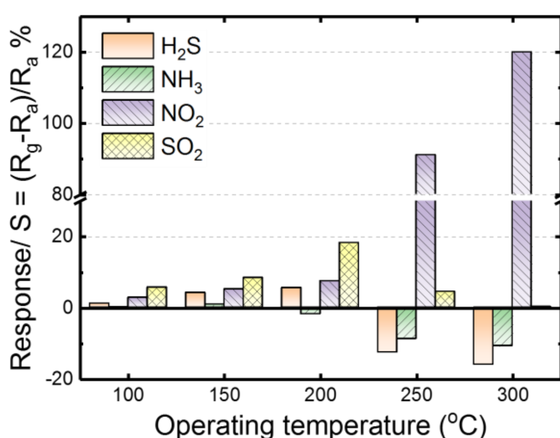
Hình 1: Phổ XRD (a) và hình ảnh FE-SEM (b - c) của bột đỏ sau khi xử lý tấm sắt trong dung dịch NH_4OH ở 40 °C trong 4 ngày.

Quy trình thí nghiệm được trình bầy như sau. Đầu tiên, một tấm sắt thương mại (độ tinh khiết 99,5%, độ dày 0,25 mm) đã được cắt thành các tấm có kích thước 2×2 cm^2. Các tấm sắt này được xử lý bề mặt bằng đá mài và giấy nhám để loại bỏ các tạp chất và oxit. Sau khi làm sạch bằng acetone trong 5 phút sử dụng máy rung siêu âm, các tấm sắt được làm khô bằng khí N_2. Tấm chuẩn bị được ngâm trong 25 ml NH_4OH trong chai phòng thí nghiệm Duran 100 ml. Lọ Duran sau đó được duy trì trong lò nhiệt ở 40 °C trong 4 ngày. Sau quá trình xử lý nhiệt, lọ Duran được

rung siêu âm trong 5 phút để tách bột màu đỏ trên bề mặt sắt. Dung dịch màu đỏ nhận được được rửa bằng nước cất ba lần và được quay ly tâm để thu bột màu đỏ. Bột màu đỏ 0,1 g được phân tán trong 10 ml ethanol bằng rung siêu âm trong 5 phút. Dung dịch được pha với thể tích 5 µL đã được nhỏ xuống một điện cực được dạng răng lược (điện cực Pt có khe hở 20 µm) bằng micro-pipette để chế tạo linh kiện cảm biến.

Cấu trúc và hình thái của bột màu đỏ được đặc trưng bởi XRD (X'Pert-Pro; λ = 1.5418 Å) và FE-SEM (JEOL JSM-7610F). Phép đo kiểm tra khí được thực hiện trong một hệ thống kiểm tra khí động. Độ nhạy của cảm biến được xác định bằng công thức S = ([Rg-Ra]/Ra %).

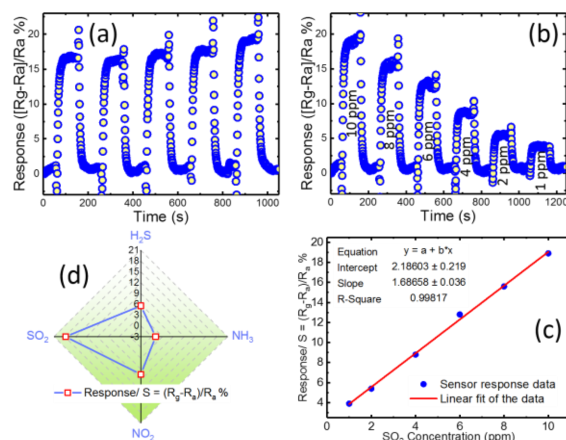
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 2: Biểu đồ so sánh độ nhạy của cảm biến đối với các khí H_2S, NH_3, NO_2 và SO_2 ở nhiệt độ hoạt động khác nhau.

Cấu trúc và hình thái của bột màu đỏ tổng hợp được thể hiện trong hình 1. Trong mẫu XRD (Hình 1a), tất cả các đỉnh nhiễu xạ đều khớp với cấu trúc trực giao (orthogonal structure) của γ-FeOOH [tệp JCPDS số 98-002-7846, nhóm không gian C mcm (63)]. Không có pha khác được phát hiện trong mẫu. Kích thước tinh thể của mẫu được tính theo phương trình Sherer-Debye [14] tại đỉnh nhiễu xạ 36,2 ° là 22 nm. Các hình ảnh FE-SEM trong hình 1b chỉ ra rằng mẫu γ-FeOOH bao gồm các quả cầu kích thước micromet. Nếu quan sát kỹ, hình 1c, các quả cầu micro dường như được cấu tạo bởi nhiều mảng nhỏ được sắp xếp theo các hướng khác nhau. Theo hiểu biết tốt nhất của chúng tôi, các nghiên cứu đề cập đến quá trình oxy hóa sắt kim loại trong dung dịch kiềm là rất hiếm. Tuy nhiên, sự hình thành FeOOH trong quá trình xử lý tấm Fe trong NH_4OH có thể giống như quá trình oxy hóa Cu trong dung dịch amoniac [15].

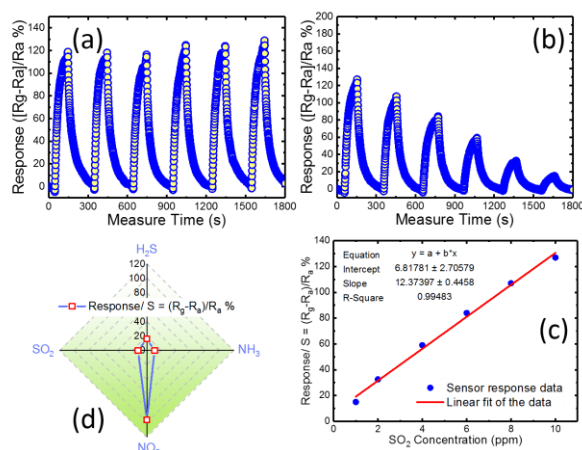
Ảnh hưởng của nhiệt độ vận hành đến phản ứng cảm biến đối với H_2S, NH_3, NO_2 và SO_2 được tóm tắt trong biểu đồ thanh của hình 2. Trong dữ liệu này, nhiệt độ tối ưu của thiết bị để phát hiện SO_2 là 200 °C với độ nhạy S ~ 20 %. Tuy nhiên, độ nhạy cảm biến tăng với khí NO_2 khi tăng nhiệt độ làm việc. Độ nhạy cao nhất của linh kiện này đối với NO_2 là 120% ở 300 °C. Điều thú vị là đặc tính nhạy của cảm biến này dường như bị đảo ngược khi nhiệt độ hoạt động đạt tới 250 °C. Thật vậy, đáp ứng dương ($R_g > R_a$) của cảm biến đối với NH_3 và H_2S hoàn toàn thay đổi thành âm ($R_g < R_a$) ở 250 °C. Điều này cho thấy rằng pha vật liệu không duy trì khi nhiệt độ làm việc tăng. Hiện tượng này là hợp lý vì FeOOH là không bền và nó có thể dễ dàng biến đổi thành Fe_2O_3 ở nhiệt độ trên 200 °C [21].



Hình 3: Xung đường đáp ứng/hồi phục của cảm biến với 10 ppm SO_2 (a); Đường đáp ứng/hồi phục của cảm biến với 1-10 ppm SO_2 (b); Đường tuyến tính hóa độ nhạy cảm biến với dữ liệu nồng độ SO_2 (c); Biểu đồ radar độ nhạy của cảm biến với các khí khác nhau (d).

Hình 3 cho thấy các đặc tính nhạy khí SO_2 của cảm biến ở 200 °C. Các xung khí theo thời gian trong hình 3a chỉ ra độ lặp lại trong các điều kiện khảo sát. Thời gian đáp ứng và phục hồi của cảm biến với 10 ppm SO_2 là 28 s. Ảnh hưởng của nồng độ SO_2 đến độ nhạy của cảm biến được thể hiện trong hình 3b. Ở đây, thời gian đáp ứng cũng như thời gian phục hồi đều không thay đổi khi nồng độ SO_2 thay đổi. Giới hạn phát hiện (LOD) của mẫu cảm biến này đối với khí SO_2 là 1 ppm. Độ biến đổi của độ nhạy cảm biến với nồng độ khí SO_2 là tuyến tính với hệ số R^2 là 99,8% (Hình 3c). Điều này cho thấy cơ chế cảm biến trong quá trình thử nghiệm này là duy nhất. Ở nhiệt độ hoạt động 200 °C, thiết bị có độ nhạy

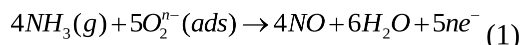
tốt hơn đối với SO_2 khi so sánh với các loại khí khác như H_2S, NH_3 và NO_2 (Hình 3d).



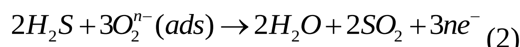
Hình 4: Xung đường đáp ứng/hồi phục của cảm biến với 10 ppm H_2S (a); Đường đáp ứng/hồi phục của cảm biến với 1-10 ppm H_2S (b); Đường tuyến tính hóa độ nhạy cảm biến với dữ liệu nồng độ H_2S (c); Biểu đồ radar độ nhạy của cảm biến với các khí khác nhau (d).

Độ ổn định của cảm biến của cảm biến với khí NO_2 ở 300 °C được giới thiệu trong hình 4. Nhìn chung, thiết bị khá ổn định sau 5 xung bật / tắt NO_2 (Hình 4a). Sự thay đổi độ nhạy của cảm biến là tuyến tính với sự thay đổi nồng độ NO_2 (R^2 = 99,4% như có thể thấy trong hình 4a, b). Ở nhiệt độ này, độ đáp ứng của cảm biến với khí NO_2 cao hơn ít nhất 5 lần so với các loại khí khác. Tuy nhiên, điện trở của thiết bị không bão hòa sau 100 s tiếp xúc với NO_2. Lý do có thể đến từ sự khuếch tán chậm của NO_2 đến các vùng nhạy khí trên bề mặt vật liệu.

Các nguyên tử ôxy hấp phụ trong oxit kim loại loại n có thể phản ứng với các khí khử như NH_3 và H_2S [22]:



$$4NH_3(g) + 5O_2^{n-}(ads) \rightarrow 4NO + 6H_2O + 5ne^- \quad (1)$$



$$2H_2S + 3O_2^{n-}(ads) \rightarrow 2H_2O + 2SO_2 + 3ne^- \quad (2)$$

Sau các phản ứng, các electron được giải phóng có thể làm giảm điện trở của vật liệu (R_g<R_a). Ngược lại, các khí khử có thể phản ứng với các oxy hấp phụ trong oxit kim loại loại p dẫn đến tăng điện trở (R_g>R_a) của vật liệu cảm biến. Thật vậy, electron tự do được tạo ra trong phản ứng 1-2 có thể kết hợp lại với các lỗ trống trong vùng hóa trị của chất bán dẫn loại p dẫn đến tăng điện trở vật liệu. Các số liệu này chỉ ra rằng linh kiện cảm biến của chúng tôi thể hiện đặc tính nhạy khí của bán dẫn loại p và thay đổi thành loại n ở nhiệt độ vận hành tương ứng dưới 200 °C và trên 200 °C. Do đó, phản ứng cao của thiết bị với NO_2 trên 200 °C có thể đến từ một dạng oxit khác của sắt không phải FeO.

KẾT LUẬN

Các quả cầu γ-FeOOH có kích thước micro đã được tổng hợp bằng cách xử lý bề mặt của tấm sắt trong dung dịch NH_4OH ở 40 °C. Các đặc tính nhạy khí của mẫu γ-FeOOH đã được nghiên cứu với các khí NH_3, H_2S, SO_2 và NO_2. γ-FeOOH được chuyển hóa một phần thành Fe_3O_4 trên 100 °C và thay đổi hoàn toàn thành γ-Fe_2O_3 ở 300 °C. Ở đây, đặc tính nhạy khí loại p của γ-FeOOH đã được quan sát và vật liệu này dường như nhạy nhất với khí SO_2. Độ đáp ứng khí của cảm biến với 10 ppm SO_2 ở 200 °C là gần 20% và LOD của mẫu này là 1 ppm. Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến hoạt động ở 200 °C đều là 28 giây.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2019.25.

Tài liệu tham khảo

1. Y. Xiong, Y. Xie, S. Chen, Z. Li, Chem. - A Eur. J., 9, 4991–4996 (2003).

2. W.D. Chemelewski, H.C. Lee, J.F. Lin, A.J. Bard, C.B. Mullins, J. Am. Chem. Soc., 136, 2843–2850 (2014) .

3. M.C. Pereira, E.M. Garcia, A. Cândido Da Silva, E. Lorenon, J.D. Ardisson, E. Murad, J.D. Fabris, T. Matencio, T. De Castro Ramalho, M.V.J. Rocha, J. Mater. Chem., 21, 10280–10282 (2011).

4. H. Li, W. Li, Y. Zhang, T. Wang, B. Wang, W. Xu, L. Jiang, W. Song, C. Shu, C. Wang, J. Mater. Chem., 21, 7878–7881 (2011).

5. B. Wang, H. Wu, L. Yu, R. Xu, T.T. Lim, X.W. Lou, Adv. Mater., 24, 1111–1116 (2012).

6. A.R. Amani-Ghadim, S. Alizadeh, F. Khodam, Z. Rezvani, J. Mol. Catal. A Chem., 408, 60–68 (2015).

7. Y. Zhang, P. Yan, Q. Wan, K. Wu, N. Yang, Electrochem. Commun., 68, 10–14 (2016).

8. Y. Ni, X. Ge, H. Liu, Z. Zhang, Q. Ye, F. Wang, Mater. Lett., 49, 185–188 (2001).

9. L. Yang, Y. Liu, J. Li, G. Du, J. Alloys Compd., 763, 134–140 (2018).

10. X. Rao, X. Su, C. Yang, J. Wang, X. Zhen, D. Ling, CrystEngComm., 15, 7250–7256 (2013).

11. B. Liu, L. Gao, F. Zhou, G. Duan, Sensors Actuators B Chem., 272, 348–360 (2018).

12. M.M. Doroodmand, S. Nasresfahani, M.H. Sheikhi, Int. J. Environ. Anal. Chem., 93, 946–958 (2013).

13. T. Zhu, W.L. Ong, L. Zhu, G.W. Ho, Sci. Rep., 5, 10601 (2015).

14. H.P. Harold P. Klug, L.E. Leroy E. Alexander, John Wiley & Sons, 1974.

15. S. Anandan, X. Wen, S. Yang, Mater. Chem. Phys., 93, 35–40 (2005).

16. Y. Li, D. Cao, Y. Liu, R. Liu, F. Yang, J. Yin, G. Wang, Int. J. Hydrogen Energy., 37, 13611–13615 (2012).

17. Y. Zhao, J. Zhao, Y. Li, D. Ma, S. Hou, L. Li, X. Hao, Z. Wang, Nanotechnology., 22, 115604 (2011).

18. Y. Cudennec, A. Lecerf, Solid State Sci., 5, 1471–1474 (2003).

19. T. Soejima, K. Takada, S. Ito, Appl. Surf. Sci., 277, 192–200 (2013).

20. C. Lu, L. Qi, J. Yang, D. Zhang, N. Wu, J. Ma, J. Phys. Chem. B., 108, 17825–17831 (2004).

21. G. Korotcenkov, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol., 139, 1–23 (2007).

22. V. X. Hien, J.-H. Lee, J.-J. Kim, Y.-W. Heo, Sen. Act. B Chem., 194, 134-141 (2014).

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU HẠT NANO ÔXÍT SẮT VÀ ỨNG DỤNG LÀM CẢM BIẾN PHÁT HIỆN KHÍ NH_3 Ở NHIỆT ĐỘ PHÒNG

Nguyễn Thành Vinh[1,2], Mai Thị Linh Chi[2], Phạm Anh Tuấn[3], Lương Ngọc Anh[1], Vũ Thị Trang[4], Nguyễn Văn Toán[1], Nguyễn Văn Quy[1*]

[1] Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu (ITIMS), Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
[2] Trường Đại học Công nghệ Giao thông Vận tải, 54 Triều Khúc, Thanh Xuân, Hà Nội
[3] Viện Đo lường Việt Nam, số 8 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội
[4] Học viện Quân y Việt Nam, 160 Phùng Hưng, Hà Đông, Hà Nội

*Email: quy@itims.edu.vn; quy.nguyenvan@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Vật liệu nano ôxít sắt được tổng hợp bằng phương pháp hóa học - đồng kết tủa. Hình thái, cấu trúc của vật liệu được nghiên cứu bởi nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FE-SEM). Kết quả chỉ ra rằng vật liệu chế tạo được có thành phần chủ yếu là ôxít sắt từ Fe_3O_4 có cấu trúc dạng hạt với đường kính trung bình khoảng 30 nm. Các hạt nano ôxít sắt từ được phân tán trong nước khử ion bằng máy rung siêu âm đầu dò ở công suất 120 W trong 30 phút. Dung dịch có chứa các hạt nano ôxít sắt từ được phun phủ và lắng đọng lên điện cực vàng của linh kiện vi cân tinh thể thạch anh (QCM) nhằm làm cảm biến phát hiện khí NH_3. Các kết quả đo khí cho thấy cảm biến QCM phủ hạt nano ôxít sắt từ có khả năng nhạy tốt đối với khí NH_3 trong dải nồng độ khảo sát từ 250 ppm đến 1000 ppm.

Từ khóa: Cảm biến QCM, ôxít sắt từ, NH_3.

GIỚI THIỆU

Ô nhiễm môi trường không khí xung quanh có ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Ô nhiễm không khí là nguyên nhân hàng đầu dẫn tới các bệnh về tim mạch, hô hấp và gây ra hàng ngàn ca tử vong mỗi năm [1]. Nguyên nhân chính của ô nhiễm không khí đến từ hai vấn đề cốt lõi của xã hội hiện đại đó là: sự phát triển bùng nổ của các cuộc cách mạng công nghiệp và sự gia tăng nhanh của các phương tiện giao thông cơ giới [1]. Sản phẩm chính của hai quá trình trên là các khí độc như lưu huỳnh điôxít (SO_2), nitơ điôxít (NO_2), cácbon ôxít (CO), amôniac (NH_3). Sự phát thải của các khí này là nguyên nhân gây ra hiệu ứng nhà kính, mưa a xít, sương mù quang hóa [2]. Trong số các khí độc kể trên thì NH_3 là một loại khí độc điển hình, nó là sản phẩm của ngành công nghiệp điều chế Nitơ, hóa chất liên quan đến Nitơ và các chất làm lạnh, sản xuất phân bón, thuốc súng và sợi tổng hợp [3]. NH_3 vô cùng độc hại và gây nguy hiểm cho con người, nếu hít phải NH_3 ở nồng độ 100-200 ppm có thể gây ra kích thích cổ họng, mũi, nóng rát ở mắt, đau đầu; 1000 ppm sẽ gây ho ngay lập tức; ở các nồng độ từ 2500-4000 ppm của NH_3 sẽ gây tử vong sau khi tiếp xúc trong thời gian ngắn; 5000 gây ra tử vong đối với người bị phơi nhiễm do ngừng hô hấp [4]. Do đó việc phát triển các loại cảm biến có độ nhạy cao ở nồng độ dưới 2500 ppm đối với khí NH_3 đang thu hút rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên thế giới. Trong vài thập niên gần đây, đã có một vài loại cảm biến được chế tạo phục vụ cho mục đích đo và phát hiện khí NH_3, ví dụ như: cảm biến kiểu thay đổi điện trở [3], [5]–[7], cảm biến quang học [8], và cảm biến kiểu thay đổi khối lượng sử dụng vi cân tinh thể thạch anh [9]–[11]. Trong các loại cảm biến vừa nêu thì các cảm biến vi cân tinh thể thạch anh (QCM) phủ vật liệu nano có độ nhạy cao và hoạt động hiệu quả ở nhiệt độ phòng. Do đó, trong nghiên cứu này chúng tôi phát triển cảm biến khí phát hiện NH_3 kiểu thay đổi khối lượng trên cơ sở QCM phủ vật liệu nano.

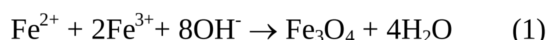
Trong nghiên cứu cảm biến khí, lớp vật liệu nhạy khí đóng một vai trò quan trọng trong việc tạo nên cảm biến khí có các tính năng ưu việt như độ nhạy cao, đáp ứng nhanh, ổn định và lặp lại tốt với khí cần đo. Lớp vậy liệu nhạy khí là chìa khóa thành công tạo ra sự khác biệt của một cảm biến khí. Hiện nay, có rất nhiều loại vật liệu phổ biến đã được sử dụng làm lớp nhạy của cảm biến cho các kết quả tốt như vật liệu Graphene [2], Ag_3PO_4 [12], và các ôxít bán dẫn khác [13], [14]. Một trong những vật liệu ôxít bán dẫn tiềm năng cho lĩnh vực cảm biến khí là các vật liệu

nano ôxít sắt, các vật liệu loại này có rất nhiều ưu điểm như là: không độc, dễ chế tạo, sản xuất được trên quy mô công nghiệp và đặc biệt là giá vật liệu rẻ. Ngoài ra, vật liệu ôxít sắt có khả năng hấp phụ tốt với các phân tử khí phân cực khi ở cấu trúc vật liệu có từ tính cao [15], chứa nhiều các nhóm hyđroxy hoạt động mạnh trên bề mặt [16], hoặc chứa liên kết Fe-O [17].

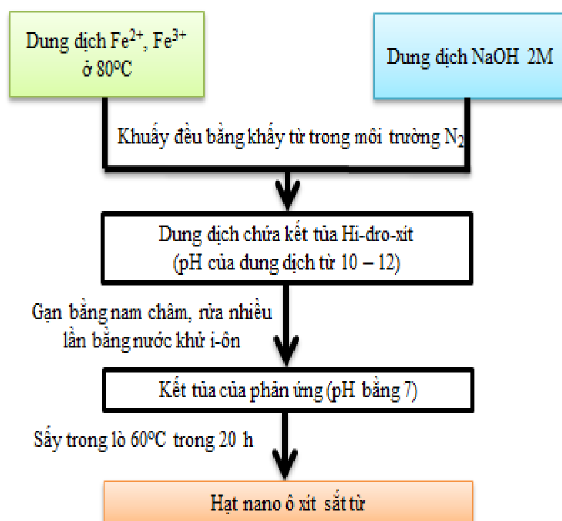
Trong bài báo này chúng tôi phát triển cảm biến khí NH_3 dựa trên hạt nano ôxít sắt từ phủ lên trên điện cực vàng của QCM. Trong nghiên cứu này, hạt nano ôxít sắt từ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Các đặc trưng của cảm biến chế tạo được như khả năng đáp ứng, khả năng hồi phục, độ lặp lại của cảm biến đối với khí NH_3 cũng được nghiên cứu và khảo sát.

THỰC NGHIỆM

Các hóa chất được sử dụng gồm có $FeCl_3.6H_2O$, $FeCl_2.4H_2O$ và NaOH. Các hóa chất này có xuất xứ từ Xilong Scientific Co., Ltd (Quảng Đông, Trung Quốc). Quy trình tổng hợp hạt nano ôxít sắt từ được mô tả như hình 1. Phản ứng hình thành hạt nano ôxít sắt từ được thực hiện theo phương trình:



$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 8OH^{-} \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O \qquad (1)$$



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp hạt nano ô xít sắt từ.

Tỷ lệ số mol của phản ứng là: $n_{Fe^{2+}} : n_{Fe^{3+}} : n_{OH^-} = 1:2:8$. Trước tiên, 4,975 g $FeCl_2.4H_2O$ và 13,525 g $FeCl_3.6H_2O$ được hòa tan vào 100 ml nước khử ion bằng khuấy từ để thu được hỗn hợp muối có màu cam. Sau đó, hỗn hợp muối được đưa vào bình cầu 2 cổ và gia nhiệt đến khoảng 70° – 80° C, hỗn hợp muối trong bình cầu được nhấn chìm hoàn toàn trong dung dịch glycerol để ổn định nhiệt. Khí N_2 được đưa vào để đẩy hết không khí ra khỏi bình chứa hỗn hợp muối. Tiếp theo, nhỏ từ từ dung dịch NaOH 2M vào hỗn hợp muối trên, phản ứng xảy ra và dung dịch chuyển dần sang màu đen. Sau khi dung dịch chuyển hoàn toàn sang màu đen, tiếp tục nhỏ NaOH cho đến khi pH của dung dịch khoảng từ 10 – 12 thì dừng. Tiếp tục khuấy dung dịch có chứa kết tủa trong 30 phút. Sau khi dừng phản ứng, để nguội tự nhiên cho đến nhiệt độ phòng, gặn kết tủa màu đen bằng nam châm và rửa lại nhiều lần bằng nước khử ion đến khi pH của sản phẩm thu được bằng 7. Chất kết tủa được ủ ở 60 °C trong 20 h để làm bay hơi dung môi. Sản phẩm hạt nano ôxít sắt từ thu được dạng bột màu đen. Đặc trưng hình thái cấu trúc của vật liệu được phân tích bởi hiển vi điện tử quét hiệu ứng trường (FE-SEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và từ kế mẫu rung (VSM).

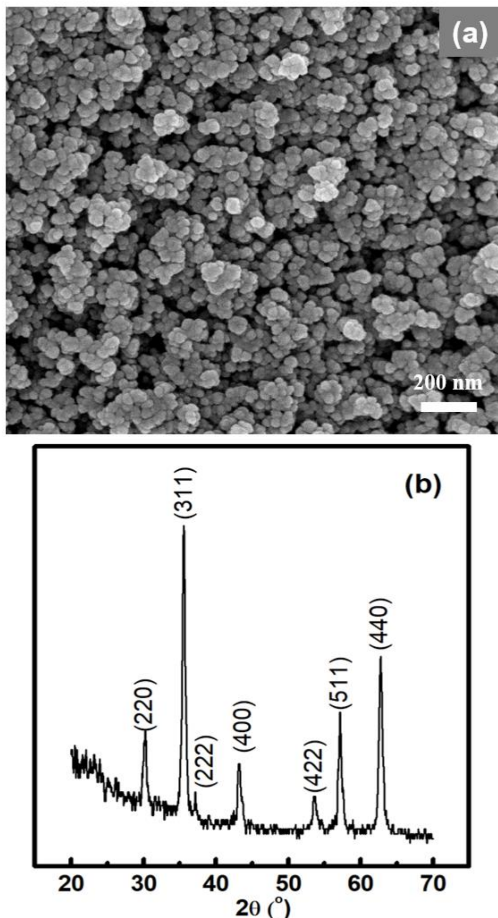
Để chế tạo cảm biến QCM, ôxít sắt từ được hòa tan vào nước khử ion với nồng độ 5 mg/ml. Máy rung siêu âm đầu dò được sử dụng ở công suất ở 120 W trong 30 phút để phân tán hạt nano. 8 ml dung dịch chứa hạt nano ôxít sắt được phun phủ lên điện cực vàng của QCM với tốc độ 0,8 ml/phút.

Để kiểm tra khả năng phát hiện khí của cảm biến QCM ở nhiệt độ phòng, cảm biến được đặt trong buồng đo và kết nối với thiết bị Model QCM200 để truyền tín hiệu đến máy tính thông qua phần mềm SRSQCM200. Ban đầu, 200 sccm khí N_2 thổi qua bề mặt vật liệu phủ trên điện cực vàng của QCM để thu được tần số cộng hưởng cơ bản của cảm biến. Tiếp theo, 200 sccm hỗn hợp khí N_2 và khí thử được thay thế khí N_2 ban đầu. Sự hấp phụ các phân tử khí lên bề mặt vật liệu làm thay đổi tần số dao động của cảm biến. Khi tần số đạt giá trị bão hòa, sự hấp phụ khí cực đại, 200 sccm N_2 được thổi vào bề mặt vật liệu để đẩy NH_3 ra khỏi liên kết với bề mặt vật liệu cho đến khi tần số cộng hưởng của QCM cơ bản đạt được trạng thái cơ bản ban đầu. Trong toàn bộ quá trình thí nghiệm luôn để tốc độ thổi khí N_2 hoặc hỗn hợp khí NH_3/N_2 qua bề mặt vật liệu là 200 sccm.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

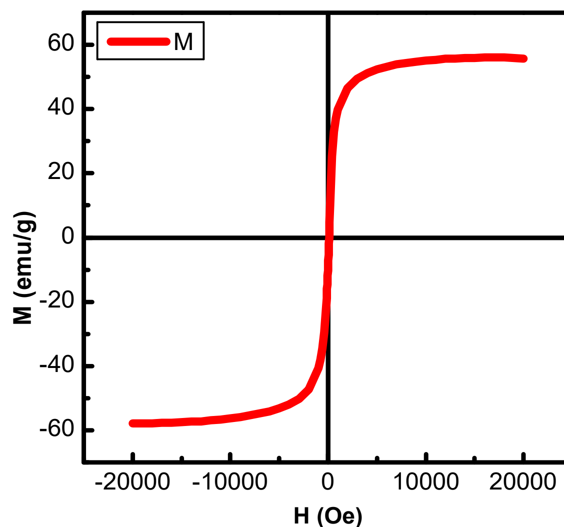
Hình 2 chỉ ra hình thái và cấu trúc của ôxít sắt từ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Ảnh FE-SEM trên hình 2a cho thấy sản phẩm tạo thành có hình dạng hạt, kích thước trung bình khoảng 30 nm – 40 nm, kích thước này nhỏ

hơn so với kết quả đã được công bố trước [18]. Sản phẩm thu được khi toàn bộ thí nghiệm được thực hiện trong môi trường nước và không sử dụng chất hoạt động bề mặt, tuy nhiên các hạt vẫn thể hiện sự tách rời nhau. Trong một nghiên cứu khác đã chỉ ra, khi pH cao thì nồng độ OH^- lớn làm cho các hạt tăng trưởng nhanh hơn, dẫn đến sự tích tụ của hạt trở nên nghiêm trọng và làm biến dạng hình thái hạt [18].



Hình 2: Ảnh SEM (a) và phổ XRD (b) của hạt nano ô xít sắt từ.

Giản đồ nhiễu xạ tia X trên hình 3b cho thấy các đỉnh đặc trưng của vật liệu Fe_3O_4 xuất hiện tại các vị trí đỉnh 2θ là: 30,3°; 35,4°; 36.9°; 43,2°; 53,4°; 57,1°; 62,6°. Kết quả được so sánh với thẻ chuẩn (thẻ JCPDS số 19 – 0629) cho thấy các đỉnh đặc trưng tương ứng với các mặt phẳng mạng lần lượt là (220); (311); (222); (400); (422); (511); và (440). Tuy nhiên do cấu trúc mạng tinh thể của Fe_3O_4 và γ-Fe_2O_3 là giống nhau, các đỉnh đặc trưng của hai pha không khác nhau nhiều[19]. Vì vậy trong mẫu chế tạo được có thể chứa γ-Fe_2O_3. Để kiểm tra thành phần của mẫu đã chế tạo có chứa ôxít sắt từ, mẫu được phân tích VSM. Hình 3 biểu diễn đường cong từ



Hình 3: Đường cong từ trễ của hạt nano Fe_3O_4.

trễ của mẫu chế tạo được. Kết quả cho thấy độ từ hóa bão hòa cực đại (M_s) của mẫu là 57,9 emu/g. Giá trị từ hóa bão hòa cực đại này cao hơn [20] hoặc tương đương với các công bố trước [19]. Như vậy, từ các kết quả ảnh FE-SEM, X-ray và VMS có thể kết luận rằng các hạt nano ôxít sắt được hình thành từ phương pháp đồng kết tủa có chứa thành phần pha chủ yếu là Fe_3O_4. Mặc dù cấu trúc tinh thể của Fe_3O_4 và γ-Fe_2O_3 giống nhau nhưng giữa chúng vẫn có một số khác nhau cơ bản. Điển hình là sự xuất hiện Fe^{2+} trong Fe_3O_4, điều này làm giảm tính đối xứng. Do đó Fe_3O_4 được cho là có khả năng tương tác tốt hơn với nhóm phân tử khí lưỡng cực.

Bảng 1: Bảng tính toán kích thước tinh thể của vật liệu hạt nano ôxít sắt từ.

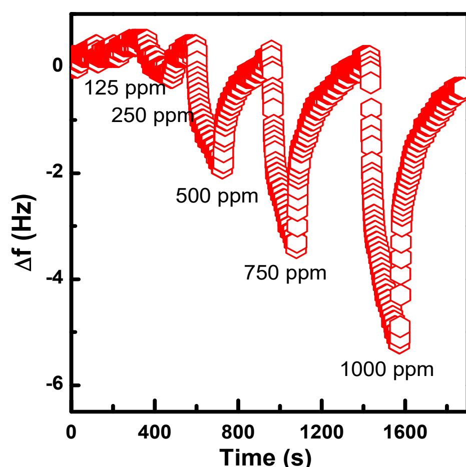
Vị trí đỉnh 2θ (°)	Mặt phẳng mạng	Độ bán rộng (°)	Kích thước hạt (nm)
35,4	(311)	0,49	17,03
57,1	(511)	0,58	15,59
62,6	(440)	0,59	15,77
Kích thước hạt trung bình			**16,13 nm**

Đường kính tinh thể xác định theo công thức Debye-Scherrer cho 3 đỉnh đặc trưng của mẫu có cường độ mạnh nhất:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta . cos\theta} \tag{2}$$

Trong đó: k = 0,9; λ = 1,54056 ($\overset{o}{A}$) là bước sóng của tia X (bức xạ Cu Kα); β (rad) là độ bán rộng; θ là đỉnh nhiễu xạ (rad). Kết quả tính toán được mô tả trên bảng 1, kết quả chỉ ra rằng kích thước tinh thể của các hạt nano ôxít sắt từ

khoảng 16 nm. Kết hợp với kết quả ảnh FE-SEM ta có thể kết luận rằng các hạt nano ôxít sắt từ tồn tại ở dạng đa tinh thể.



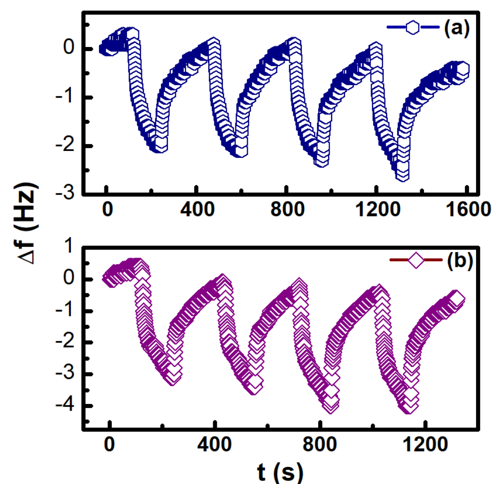
Hình 4: Độ dịch tần số cộng hưởng của cảm biến theo các nồng độ khí NH_3

Các thiết bị cảm biến sử dụng vi cân tinh thể thạch anh hoạt động dựa trên nguyên tắc của hiệu ứng áp điện. Khi phủ vật liệu lên đế vàng của vi cân tinh thể thạch anh, lớp vật liệu này có khả năng hấp phụ khí NH_3 thông qua lực liên kết yếu Van der Waals nhờ các nhóm chức tồn tại ở trên bề mặt vật liệu. Khi cảm biến tiếp xúc với khí NH_3, các phân tử khí NH_3 bị hấp phụ trên bề mặt, làm tăng khối lượng lớp vật liệu trên điện cực của cảm biến. Điều này làm giảm tần số cộng hưởng của QCM. Mối liên hệ giữa độ dịch tần số cộng hưởng và khối lượng vật chất hấp phụ trên điện cực của QCM được thể hiện trong nghiên cứu[21].

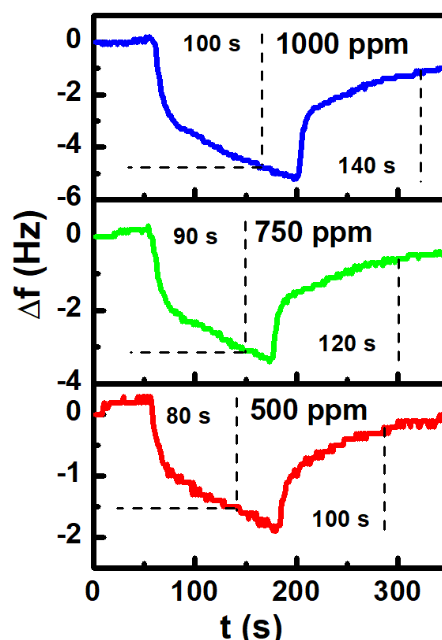
Bảng 2. Đặc trưng độ dịch tần số cộng hưởng đối với các nồng độ khí NH_3 khác nhau.

Nồng độ (ppm)	Độ dịch tần số (Hz)	Độ nhạy khí (Hz/ppm)[23]
250	0,7	$2,8.10^{-3}$
500	2,3	$4,6.10^{-3}$
750	3,5	$4,9.10^{-3}$
1000	5,5	$5,5.10^{-3}$

Hình 4 biểu diễn sự thay đổi tần số dao động của cảm biến theo thời gian ở các nồng độ khí NH_3 khác nhau. Chi tiết kết quả độ dịch tần số tương ứng với từng nồng độ được mô tả chi tiết trong bảng 2. Kết quả chỉ ra rằng, cảm biến có khả năng đáp ứng và hồi phục tốt, có thể phát hiện được khí NH_3 ở nồng độ vài trăm ppm. Hình 4 cũng chỉ ra rằng độ dịch tần số của cảm biến tăng khá tuyến tính với nồng độ khí NH_3. Khi cảm biến tiếp xúc với nồng độ khí NH_3 càng cao thì càng có nhiều phân tử NH_3 bám vào bề mặt vật liệu, do đó độ dịch tần số càng lớn. Kết quả này phù hợp với nguyên lý hoạt động của cảm biến QCM đã được các nghiên cứu trước đây công bố[9], [10], [13],[22].



Hình 5: Đặc trưng đáp ứng và hồi phục của cảm biến đối với khí NH_3 ở nồng độ (a) 500 ppm và (b) 750 ppm sau 4 chu kì.



Hình 6: Thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến ở các nồng độ khí NH_3 khác nhau.

Để nghiên cứu khả năng lặp lại và làm việc ổn định của cảm biến, bốn chu kì đáp ứng – hồi phục liên tiếp của cảm biến được khảo sát tại nồng độ khí NH_3 500 ppm và 750 ppm, như được thể hiện tương ứng trên hình 5a và 5b. Kết quả này cho thấy cảm biến hoạt động ổn định và lặp lại tốt. Sau 4 chu kỳ đáp ứng – hồi đáp liên tục, tần số của cảm biến vẫn được hồi phục về giá trị ban đầu. Độ dịch tần số ở các nồng độ 500 ppm và 750 ppm lần lượt là 2,3 Hz và 3,5

Hz. Kết quả này phù hợp với các kết quả được thể hiện trong bảng 2. Qua đó cho thấy, cảm biến hoạt động có tính lặp lại cao, độ dịch tần số ở các lần đo khác nhau tại cùng một nồng độ là như nhau.

Bảng 3: Thời gian đáp ứng/hồi phục và tốc độ đáp ứng/ hồi phục của cảm biến.

Nồng độ (ppm)	Khả năng đáp ứng		Khả năng hồi phục	
	Thời gian đáp ứng (s)	Tốc độ đáp ứng (Hz/s)	Thời gian hồi phục (s)	Tốc độ hồi phục (Hz/s)
500	80	0,029	100	0,023
750	90	0,039	120	0,029
1000	100	0,055	140	0,039

Trong nghiên cứu cảm biến, thời gian đáp ứng và hồi phục là hai thông số quan trọng thể hiện khả năng tương tác của cảm biến đối với khí đo. Hình 6 biểu diễn thời gian đáp ứng và hồi phục của cảm biến đã được chế tạo ở các nông độ khí NH_3 khác nhau. Trong nghiên cứu này thời gian đáp ứng là thời gian mà độ dịch tần số của cảm biến đạt được 90% độ dịch cực đại ($t_{N_2-N_2/NH_3}$), thời gian hồi phục là khoảng thời gian tương ứng với sự hồi phục 90% của tần số cơ bản ban đầu sau khi dừng tiếp xúc với khí NH_3 (t_{N_2/NH_3-N_2}). Các kết quả trong bảng 3 bao gồm thời gian đáp ứng/hồi phục và tốc độ đáp ứng/hồi phục của cảm biến QCM phủ hạt nano ôxít sắt từ. Kết quả chỉ ra rằng ở nồng độ càng cao thì thời gian đáp ứng lâu hơn, bên cạnh đó thời gian hồi phục cũng kéo dài hơn. Tuy nhiên, tốc độ đáp ứng của cảm biến là tăng lên khi nồng độ khí thử tăng, tốc độ hồi phục cũng tăng ở các nồng độ cao của khí NH_3. Đây là quy luật tự nhiên trong lĩnh vực cảm biến khí, khi nồng độ khí thử càng cao thì sự hấp thụ cũng như nhả hấp càng lớn, do đó tốc độ sẽ cao hơn. Tuy nhiên thời gian đáp ứng và hồi phục sẽ lâu hơn do lớp vật liệu nhạy khí cần có thời gian để hấp phụ và nhả hấp khí thử.

KẾT LUẬN

Trong bài báo này, chúng tôi báo cáo các kết quả mới về ứng dụng vật liệu hạt nano ôxít sắt từ vào lĩnh vực cảm biến khí kiểu thay đổi khối lượng. Kết quả cho thấy cảm biến chế tạo được hoạt động tốt ở nhiệt độ phòng. Cảm biến có khả năng đáp ứng và hồi phục tốt đối với khí NH_3 ở nồng độ ppm. Cảm biến hoạt động ổn định, tần số cơ bản của cảm biến không đổi sau 4 chu kỳ đo liên tiếp. Độ lệch tần số không đổi ở cùng một nồng độ khí NH_3 khi khảo sát ở các thời điểm khác nhau. Qua đó cho thấy cảm biến QCM phủ hạt nano ôxít sắt từ có tính lặp lại và ổn định cao ở nhiệt độ phòng. Với ưu điểm vật liệu sẵn có và rẻ tiền như ôxít sắt từ hứa hẹn mang đến nhiều triển vọng phát triển các loại cảm biến theo mô hình công nghiệp để phát hiện khí độc, khí dễ gây cháy nổ, và các khí hưu cơ bay hơi trong tương lai.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.02-2015.08.

Tài liệu tham khảo

[1] J. Khan, M. Ketzel, K. Kakosimos, M. Sørensen, and S. S. Jensen, Sci. Total Environ., vol. 634, pp. 661–676, 2018.

[2] C. T. Lee and Y. S. Wang, J. Alloys Compd., vol. 789, pp. 693–696, 2019.

[3] J. Wang et al., Sensors Actuators, B Chem., vol. 255, pp. 862–870, 2018.

[4] I. Dincer and Y. Bicer, Compr. Energy Syst., vol. 2–5, pp. 1–39, 2018.

[5] D. D. Trung et al., J. Alloys Compd., vol. 735, pp. 787–794, 2018.

[6] Z. Li et al., J. Alloys Compd., vol. 742, pp. 712–720, 2018.

[7] V. Kumar and D. R. Roy, Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures, vol. 110, no. 2, pp. 100–106, 2019.

[8] I. Urriza-Arsuaga, M. Bedoya, and G. Orellana, Sensors Actuators, B Chem., vol. 292, no. 2019, pp. 210–216, 2019.

[9] V. A. Minh, L. A. Tuan, T. Q. Huy, V. N. Hung, and N. Van Quy, Appl. Surf. Sci., vol. 265, pp. 458–464, 2013.

[10] L. Wang, Y. Wu, J. Gao, and J. Song, J. Solid State Chem., vol. 277, pp. 54–60, 2019.

[11] B. Ding, J. Kim, Y. Miyazaki, and S. Shiratori, Sensors Actuators, B Chem., vol. 101, no. 3, pp. 373–380, 2004.

[12] F. Yan et al., Appl. Surf. Sci., vol. 479, pp. 1141–1147, 2019.

[13] N. Van Quy, V. A. Minh, N. Van Luan, V. N. Hung, and N. Van Hieu, Sensors Actuators, B

Chem., vol. 153, no. 1, pp. 188–193, 2011.

[14] V. Georgieva, P. Stevchev, P. Vitanov, and L. Spassov, Vacuum, vol. 76, no. 2–3, pp. 203–206, 2004.

[15] H. W. Chen, A. Murugadoss, T. S. A. Hor, and H. Sakurai, Molecules, vol. 16, no. 1, pp. 149–161, 2011.

[16] C. Wang, A. Li, and C. Shuang, J. Environ. Manage., vol. 228, no. 163, pp. 158–164, 2018.

[17] A. Radoń, A. Drygała, Ł. Hawełek, and D. Łukowiec, Mater. Charact., vol. 131, pp. 148–156, 2017.

[18] A. Sirivat and N. Paradee, Mater. Des., vol. 181, p. 107942, 2019.

[19] L. Zhang, Z. Huang, H. Shao, Y. Li, and H. Zheng, Materials and Design, vol. 105. pp. 234–239, 2016.

[20] N. V. Lukashova, A. G. Savchenko, Y. D. Yagodkin, A. G. Muradova, and E. V. Yurtov, J. Alloys Compd., vol. 586, no. SUPPL. 1, pp. S298–S300, 2014.

[21] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur W ~ igung diinner Schichten und zur Mikrow ~ igung *," vol. 222, pp. 206–207, 1959.

[22] P. Qi, T. Zhang, J. Shao, B. Yang, T. Fei, and R. Wang, Sensors Actuators, A Phys., vol. 287, pp. 93–101, 2019.

[23] Y. Tian, K. Qu, and X. Zeng, Sensors Actuators, B Chem., vol. 249, pp. 423–430, 2017.

NÂNG CAO HIỆU SUẤT CỦA THIẾT BỊ LED SỬ DỤNG CHẤM LƯỢNG TỬ CdSe@ZnS ĐƯỢC XỬ LÝ BẰNG 1,2– ETHANEDITHIOL

Nguyễn Hữu Tuân[1,2]*, Dương Anh Tuấn[1,2], Raja Das[1,2]

[1]Viện Nghiên cứu và Công nghệ Phenikaa (PRATI), Tập đoàn Phượng Hoàng Xanh A&A, 167 Hoàng Ngân, Hà Nội
[2]Khoa Điện-Điện tử và Viện Nghiên cứu Tiên tiến Phenikaa, Trường Đại học Phenikaa, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội

*Email: tuan.nguyenhuu@phenikaa-uni.com

Tóm tắt:

Chúng tôi nghiên cứu sự gia tăng về hiệu suất phát quang của linh kiện LED sử dụng chấm lượng tử (quantum dot, QD) CdSe@ZnS màu xanh lá cây, được xử lý bằng 1,2-ethanedithiol (EDT) làm vật liệu phát quang. Hiệu suất phát quang tăng đến 2.8 lần là kết quả của việc xử lý một linh kiện QD-LED cơ bản bằng dung dịch chứa các phân tử EDT ngay sau khi quay phủ các QD lên lớp hạt nano ZnO. Căn cứ trên các nghiên cứu có hệ thống về sự phụ thuộc của phổ điện quang của các linh kiện QD-LED và phổ huỳnh quang của QD, các đặc trưng volt-ampere và volt-luminance, chúng tôi nhận thấy rằng các hạt tải chủ yếu bị khống chế và các hạt tải thứ yếu được gia tăng sau khi xử lý EDT. Kết quả này được nhận định dựa trên sự dịch chuyển tương đối mức năng lượng của QD thông qua cơ chế hoạt động của linh kiện QD-LED. Theo đó, sự cân bằng giữa các điện tử và lỗ trống trong lớp QD phát quang được gia tăng, dẫn đến nâng cao hiệu suất phát quang của linh kiện.

Từ khóa*:* CdSe@ZnS QDs, QD-LEDs, ZnO, 1,2–ethanedithiol

GIỚI THIỆU

QD nano bán dẫn được nghiên cứu ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như LED, pin mặt trời, laser, hình ảnh sinh học và viễn thông.[1–5] Cho đến nay, nhiều loại vật liệu và cấu trúc khác nhau trên cơ sở kết hợp của các hỗn hợp bán dẫn nhóm II-VI hoặc III-V đã được tổng hợp và ứng dụng thành công. Một trong những ứng dụng phổ biến của QD là chế tạo linh kiện LED, trong đó QD được dùng làm lớp phát quang do có hiệu suất phát quang cao.[6,7] Các phương pháp nghiên cứu nâng cao hiệu suất của linh kiện QD-LED gần đây phần lớn tập trung vào việc xây dựng các cấu trúc và vật liệu mới cho các lớp bán dẫn loại n và p nhằm tạo ra sự cân bằng cao giữa điện tử và lỗ trống, góp phần làm tăng khả năng tái hợp của chúng bên trong các QD. Trên thực tế, việc tổng hợp các QD bằng phương pháp hóa ướt thường tạo ra các sản phẩm ở dạng keo (colloidal), trong đó các QD sẽ được bọc bởi các phân tử hữu cơ hay còn gọi là ligand như a-xít oleic (OA) hay trioctylphosphine (TOP). Tác dụng của các phân tử hữu cơ này là để truyền điện tử vào/ra khỏi QD và chống liên kết treo giúp cho các chấm lưởng tử lơ lửng trong dung dịch của chúng. Tuy nhiên, những hạn chế cơ bản của các phân tử hữu cơ này là khả năng dẫn điện kém và chiều dài khá lớn (vài nano mét).[8] Màng mỏng dựa trên các QD này thường có hiệu suất tái hợp của điện tử và lỗ trống là tương đối thấp do mật độ phân bố hạt cũng như khả năng truyền điện qua các phân tử ligand bị hạn chế. Ngoài ra, những QD này vẫn còn tồn tại rất nhiều sai hỏng trên bề mặt thông qua việc xử lý để loại bỏ các tạp chất trong hỗn hợp dung dịch sau khi phản ứng. Việc sử dụng các phân tử mới có kích thước ngắn (dưới 1 nano mét) và có độ dẫn điện cao để thay thế nhằm gia tăng mật độ phân bố của QD trong màng mỏng, gia tăng khả năng dẫn điện và loại bỏ các sai hỏng bề mặt đang ngày càng được quan tâm nghiên cứu. Ví dụ, Kang và các đồng nghiệp đã sử dụng các ion Br^- trong cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) để xử lý bề mặt của các QD CdSe/ZnS màu xanh lá cây nhằm cải thiện hiệu suất lượng tử của linh kiện QD-LED.[9] So với linh kiện nguyên bản có các phân tử bề mặt là OA, hiệu suất lượng tử của các linh kiện sau khi được xử lý với CTAB đã tăng lên gần gấp đôi. Các ion halogen vô cơ sau đó đã được quan tâm như một chiến lược nghiên cứu mới để xử lý bè mặt QD tử sử dụng cho QD-LED và pin mặt trời.[10–12] Bên cạnh đó, việc sử dụng các phân tử EDT có kích thước ngắn đã mang lại nhiều thành công trong các nghiên cứu về pin mặt trời sử dụng QD chì chalcogenide như PbS hoặc PbSe và các đèn LED hồng ngoại.[13-18]

Trên thực tế, quá trình xử lý chất hoạt hóa bề mặt đã góp phần làm giảm mật độ khuyết tật trên QD, cải thiện hiệu suất phát quang và làm tăng

mật độ phân bố của hạt trong màng mỏng. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu này nhằm sử dụng phương pháp xử lý EDT trên QD CdSe@ZnS màu xanh lá cây, tạo ra màng mỏng đồng nhất chất lượng cao cho lớp phát quang trên linh kiện QD-LED. Cụ thể, việc xử lý OA bằng các phân tử EDT có chuỗi liên kết ngắn và độ dẫn điện cao, đã góp phần làm tăng khả năng xếp chặt của hạt thông qua sự giảm mật độ dòng điện và tăng cường khả năng tái hợp của điện tử và lỗ trống trong các QD-LED đã qua xử lý. Hơn nữa, nhờ sự hình thành hiệu ứng lưỡng cực trên bề mặt QD, các hạt tải thiểu số đã được gia tăng, trong khi các hạt tải đa số bị hạn chế di chuyển vào trong các QD.[19,20] Điều đó đã làm cho hiệu suất phát quang của các linh kiện QD-LED tăng lên đáng kể.

THỰC NGHIỆM

- Chế tạo mẫu và đo đạc

Chúng tôi đã chế tạo các QD-LED dựa trên cấu trúc đa lớp gồm ITO/ZnO/QD/CBP/MoO_3/Al. Trong đó, lớp ITO dày 140 nm, được sử dụng làm điện cực ca-tốt trong suốt. Một lớp kẽm ô-xít (ZnO) dày 50 nm được sử dụng làm lớp vận chuyển điện tử (ETL). Lớp QD CdSe@ZnS màu xanh lá cây với hiệu suất lượng tử là 75% được sử dụng làm lớp phát quang (EML). Lớp 2,9–dimethyl–4,7–diphenyl–1,10–phenanthroline (CBP) làm lớp vận chuyển lỗ trống (HTL), lớp ô-xít molybdenum (MoO3) dày 10 nm dùng làm phun lỗ trống (HIL), và lớp nhôm (Al) dày 100 nm làm điện cực a-nốt.

Ngoài các màng ZnO và QD được hình thành bằng phương pháp quay phủ, các lớp CBP HTL, MoO_3 HIL và cực a-nốt Al đã được lắng đọng bằng phương pháp bốc bay nhiệt ở chân không 3 × 10^{-6} Torr. Sự lắng đọng của các lớp QD được xử lý bằng EDT bao gồm hai bước, đó là (1) dung dịch keo QD trong toluene được quay phủ với tốc độ 2000 vòng/phút trong 30 giây và (2) màng mỏng QD được phủ hoàn toàn bằng dung dịch EDT trong axetonitril (0,008 M). Sau khi ngâm 40 giây để quá trình xử lý hoàn tất, màng mỏng tiếp tục được làm khô ở tốc độ 4000 vòng/phút trong 30 giây để loại bỏ dung dịch OA và EDT dư thừa. Toàn bộ quá trình chuẩn bị mẫu được tiến hành trong buồng khí N_2 để ngăn ngừa sự oxy hóa.

Hệ đo gồm nguồn Keithley 236, một đồng hồ đo cường độ phát quang Minolta CS–100A kết nối một bộ máy tính đã được sử dụng để đo các đường đặc trưng J-V và L-V. Các đặc tính điện quang (EL) và huỳnh quang (PL) được khảo sát sử dụng hệ đo tương ứng là Darsa Pro-5000 và quang phổ kế F-7000.

- Tổng hợp hạt nano ZnO

Đối với việc điều chế hạt nano ZnO, 2,46 g kẽm acetate khử nước được hòa tan trong 110 ml metanol ở nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch kali hydroxit 0,96 g trong 50 ml metanol được được bơm vào và khuấy đều với tốc độ 800 vòng/phút ở nhiệt độ 60 ^{o}C trong 2 giờ. Sau khi rửa bằng phương pháp quay ly tâm, sản phẩm cuối cùng được phân tán trong butanol với nồng độ 20 mg/ml.[21]

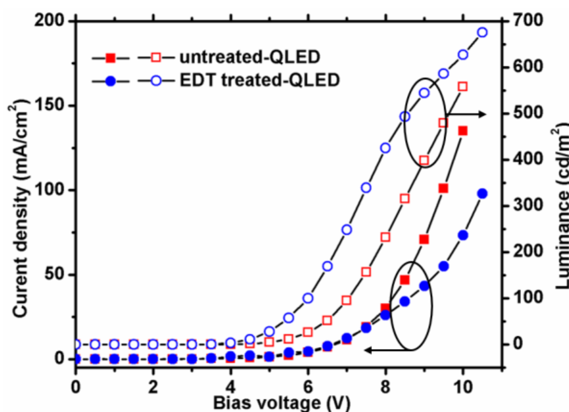
- Tổng hợp CdSe@ZnS QD màu xanh lá cây

CdSe@ZnS màu xanh lá cây có cấu trúc gradient được tổng hợp dựa theo phương pháp của W. K. Bae.[22,23] Cụ thể, 0,2 mmol oxit cadmium (CdO), 4 mmol kẽm acetate khử nước và 4 ml axit oleic (OA) được chuyển vào bình ba cổ có thể tích 250 ml. Hỗn hợp được gia nhiệt đến 150 ^{o}C, khử khí dưới áp suất 100 mTorr trong 30 phút để tạo thành $Cd(OA)_2$ và $Zn(OA)_2$. Sau đó, thêm 15 ml octadecene (1-ODE) vào bình phản ứng đã được sục đầy khí N_2, và tiếp tục được làm nóng đến 310 ^{o}C. Ở nhiệt đó, 0,1 mmol bột Se và 3,5 mmol bột S cùng hòa tan trong 3 ml TOP nhanh chóng được bơm vào bình phản ứng. Sau khi bơm, nhiệt độ phản ứng được duy trì ở mức 300 ^{o}C để thúc đẩy sự hình thành của CdSe@ZnS. Sau 10 phút phản ứng, sản phẩm được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và kết thúc quá trình tổng hợp. Các keo QD CdSe@ZnS sau khi tổng hợp tổng hợp được tinh chế bằng cách thêm 10 ml toluene và 30 ml metanol, sau đó chúng được tác ra khỏi dung dịch bằng phương pháp quay ly tâm ở tốc độ 6000 vòng/phút trong 5 phút. Sau khi quá trình tinh chế được lặp lại khoảng 5 lần, các QD được phân tán trong toluene với nồng độ là 10 mg/ml.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 so sánh các đường đặc trưng mật độ dòng điện (current density, J) và cường độ phát quang (luminance, L) theo điện áp (voltage, V) giữa các linh kiện QD-LED trước và sau khi xử lý với EDT. Các đường cong J-V cho thấy các biểu hiện chỉnh lưu của dòng điện thường được quan sát từ các điốt thông thường. Tuy nhiên, mật độ dòng điện của linh kiện trước khi xử lý (P-QD-LED) lớn hơn đáng kể so với linh kiện sau khi

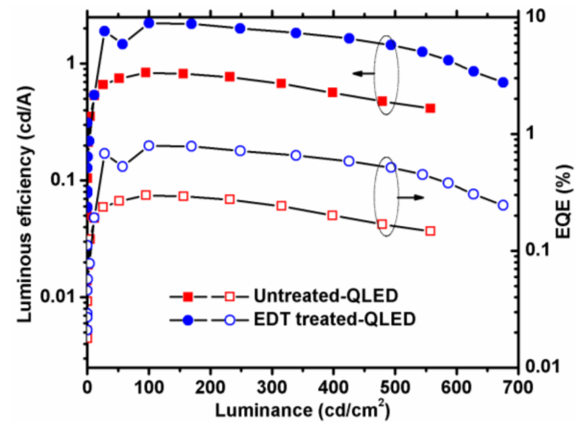
xử lý với EDT (E-QD-LED). Kết quả này xuất phát từ sự chênh lệch của các rào thế trong cấu trúc năng lượng của linh kiện P-QD-LED, cụ thể rào thế giữa các lớp ITO và ZnO là 0.4 eV trong khi giữa MoO_3 và CBP là 0.7 eV. Do đó dưới sự điều khiển của điện trường, các điện tử bơm vào lớp QD là chủ yếu còn các lỗ trống là thứ yếu. Sự thuyên giảm đáng kể mật độ dòng điện trong linh kiện E-QD-LED phần lớn xuất phát từ sự khống chế các điện tử bơm vào lớp QD do sự gia tăng của rào thế giữa các lớp ITO và QD. Mặt khác, cường độ phát quang của linh kiện E-QD-LED lớn hơn tương đối nhiều so với linh kiện P-QD-LED trên cùng mức điện áp. Các giá trị cường độ phát quang tối đa thu được trên các linh kiện E-QD-LED và P-QD-LED tương ứng là 558 và 676 cd/m^2, thu được tại các điện áp là 10 và 10.5 V. Điều này có thể lý giải thông qua việc gia tăng các cặp điện tử lỗ trống trong các QD, là kết quả của sự tăng cường độ các lỗ trống vào trong lớp QD. Theo đó các phân tử EDT tạo ra các hiệu ứng lưỡng cực trên bề mặt các QD, dẫn đến làm khống chế các điện tử và thúc đẩy các lỗ trống di chuyển vào trong lớp QD.



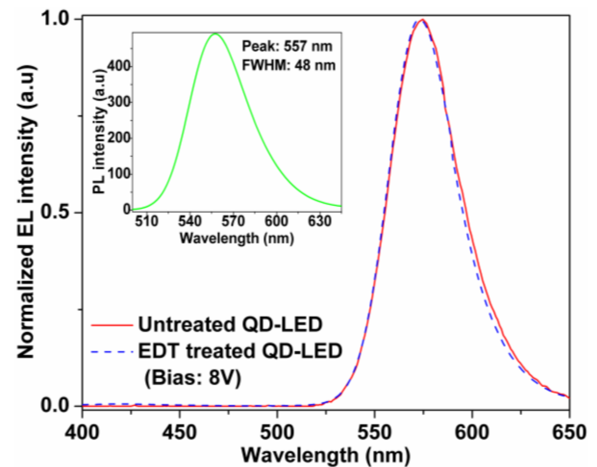
Hình 1: Các đường đặc trưng J-V và L-V của linh kiện P-QD-LED và E-QD-LED.

Do mật độ dòng điện thấp hơn và cường độ phát quang cao hơn nên hiệu suất của linh kiện E-QD-LED tăng lên đáng kể so với linh kiện P-QD-LED. Ví dụ, hiệu suất phát sáng và lượng tử của linh kiện E-QD-LED tương ứng là 2,26 cd/A và 0,79%, lớn hơn 2.8 lần so với linh kiện P-QD-LED tại mật độ dòng điện là ~100 mA/cm^2 (Hình 2).

Hình 3 hiện thị phổ EL được chuẩn hóa tại điện áp hoạt động 8 V, tương ứng với cường độ phát quang tuyệt đối là 232 và 435 cd/m^2 cho các linh kiện P-QD-LED và E-QD-LED. So sánh các phổ EL này với phổ PL của các QD CdSe@ZnS ở hình nhỏ chèn trong hình vẽ 3, chúng ta có thể xác nhận rằng ánh sáng phát quang từ các QD-LED xuất phát từ các QD CdSe@ZnS màu xanh lá cây.



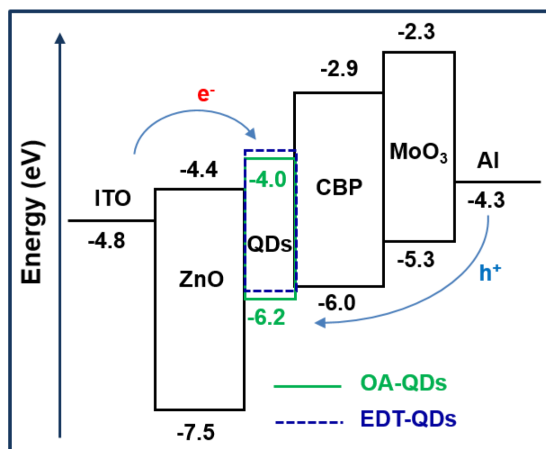
Hình 2: So sánh hiệu suất phát quang và hiệu suất lượng tử giữa các QD-LED trước và sau khi xử lý EDT.



Hình 3: Phổ EL chuẩn hóa của các linh kiện QD-LED trước và sau khi xử lý EDT. Độ bán rộng của cả hai linh kiện đều giống nhau, khoảng 40 nm, vị trí đỉnh của linh kiện trước và sau khi xử lý tương ứng là 575 và 573 nm. Hình chèn nhỏ là phổ PL của dung dịch QD màu xanh lá cây.

Giản đồ năng lượng của các linh kiện QD-LED được trình bày trên hình vẽ 4. Cấu trúc này xác nhận sự di chuyển dễ dàng của điện tử và lỗ trống từ các điện cực vào trong lớp các QD. Tuy nhiên, do rào thế giữa các mức năng lượng của ca-tốt ITO và lớp QD nhỏ hơn đáng kể so với rào thế giữa a-nốt Al/MoO_3 và lớp QD, nên việc truyền điện tử từ ca-tốt ITO dễ dàng hơn so với lỗ trống từ a-nốt Al vào lớp QD. Với sự hình thành của các hiệu ứng lưỡng cực bề mặt sau khi xử lý bởi dung dịch EDT, vùng cấm của lớp QD đã được đẩy lên khoảng vài eV.[19,20] Điều này có nghĩa là việc xử lý bề mặt bằng EDT đã làm tăng rào thế của điện tử và giảm rào thế của lỗ trống.

Kết quả này đã góp phần làm giảm mật độ dòng điện, tăng các cặp điện tử-lỗ trống tái hợp trong lớp QD và dẫn đến việc nâng cao hiệu suất trên linh kiện E-QD-LED.



Hình 4: Giản đồ các mức năng lượng của thiết bị QD-LED trước và sau khi xử lý EDT. Các thông số trong hình gồm có các ái lực điện tử, năng lượng ion hóa và công phát xạ của từng lớp.

KẾT LUẬN

Chúng tôi đã trình bày sự cải thiện hiệu suất phát quang trong linh kiện QD-LED dựa trên các QD keo CdSe@ZnS màu xanh lá cây được xử lý bằng dung dịch EDT. Việc sử dụng các phân tử xử lý bề mặt EDT cho QD-LED là rất quan trọng do sự hình thành các hiệu ứng lưỡng cực trên bề mặt của lớp QD, góp phần tăng cường khả năng tích lũy các cặp điện tử-lỗ trống trong lớp phát quang QD. Ngoài ra, với các phân tử có chuỗi liên kết ngắn và khả năng dẫn điện cao, các phân tử EDT đã giúp cho các điện tử và lỗ trống di chuyển từ các điện cực vào trong lớp QD dễ dàng và hiệu quả hơn. Do đó, việc xử lý bề mặt của các QD CdSe@ZnS đã góp phần nâng cao hiệu suất của các linh kiện LED. Đây cũng là một trong những định hướng nghiên cứu mới trong các chiến lược phát triển linh kiện QD-LED hiệu suất cao.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí và cơ sở vật chất của Trường Đại học PHENIKAA theo đề tài nghiên cứu có mã số là 01-2019.06.

Tài liệu tham khảo

1 C. Iancu, T. Pop, C. Matea, O. Mosteanu, F. Tabaran, L. Mocan, C. Puia and T. Mocan, Int. J. Nanomedicine, 2017, Volume 12, 5421–5431.
2 I. Samuel, Nat. Mater., 2018, 17, 9–10.
3 O. Voznyy, J. Z. Fan, E. H. Sargent, R. Quintero-Bermudez, B. Sun, G. A. Botton, S. O. Kelley, X. Lan, M. Liu, Z. Yang, F. P. G. de Arquer, S. Hoogland, G. Walters, D. Rossouw and A. H. Proppe, Nat. Commun., 2017, 8, 1–8.
4 A. Kors, J. P. Reithmaier and M. Benyoucef, Appl. Phys. Lett., 2018, 112, 1–5.
5 X. Luo, J. Hao, K. Wang, R. Hu, C. Wang, H. Liu and B. Xie, Adv. Funct. Mater., 2018, 28, 1801407–1801414.
6 H. T. Nguyen, T. N. Pham, K. H. Koh and S. Lee, Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci., 2012, 209, 1163–1167.
7 N. H. Tuan, N. D. Nguyen and S. Lee, Int. J. Nanotechnol., 2013, 10, 304–312.
8 C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi and Y. Heights, Annu. Rev. Mater. Sci., 2000, 30, 545–610.
9 S.-W. Kim, S.-A. Gopalan, B.-H. Kang, D.-H. Kwon, J.-W. Lee, J.-H. Bae, S.-W. Kang, J.-S. Lee, J.-S. Park, S.-W. Lee and H.-R. Kim, Sci. Rep., 2016, 6, 1–8.
10 H. C. Peng, S. Xie, J. Park, X. Xia and Y. Xia, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 3780–3783.
11 G. Niu, L. Wang, R. Gao, W. Li, X. Guo, H. Dong and Y. Qiu, Phys. Chem. Chem. Phys., 2013, 15, 19595–19600.
12 H. Zhang, J. Jang, W. Liu and D. V Talapin, ACS Nano, 2014, 8, 7359–7369.
13 M. C. Beard, J. M. Luther, Q. Song, A. J. Nozik, C. L. Perkins and M. Law, ACS Nano, 2008, 2, 271–280.
14 Chang, Liang-Yi and M. G. Lunt, Richard R, Brown, Patrick R, Bulović, Vladimir, Bawendi, Nano Lett, 2013, 13, 994–999.
15 J. Tang, K. W. Kemp, S. Hoogland, K. S. Jeong, H. Liu, L. Levina, M. Furukawa, X. Wang, R. Debnath, D. Cha, K. W. Chou, A. Fischer, A. Amassian, J. B. Asbury and E. H. Sargent, Nat. Mater., 2011, 10, 765–771.
16 J. P. Clifford, K. W. Johnston, L. Levina and E. H. Sargent, Appl. Phys. Lett., 2007, 91, 253117–253119.
17 G. I. Koleilat, S. H. Myrskog, L. Levina, S. Hinds, E. H. Sargent, H. Shukla and A. G. Pattantyus-Abraham, ACS Nano, 2008, 2, 833–840.
18 F. Xu, L. F. Gerlein, X. Ma, C. R. Haughn, M. F. Doty and S. G. Cloutier, Materials (Basel)., 2015, 8, 1858–1870.
19 S. Yang, D. Prendergast and J. B. Neaton, Nano Lett., 2012, 12, 383–388.
20 A. Ganesan, A. Houtepen and R. Crisp, Appl. Sci., 2018, 8, 1867.
21 H. T. Nguyen, N. D. Nguyen and S. Lee, Nanotechnology, 2013, 24, 115201–115205.
22 W. Ki Bae, J. Kwak, J. W. Park, K. Char, C. Lee and S. Lee, Adv. Mater., 2009, 21, 1690–1694.
23 and S. L. Wan K iBae, Kookheon Char, Hyuck Hur, Chem. Mater, 2008, 531–539.

CHẾ TẠO VÀ TÍNH CHẤT QUANG CỦA BỘT $ZnAl_2O_4$ ĐỒNG PHA TẠP Cr^{3+} VÀ Mn^{4+} BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỒNG KẾT TỦA

Phan Thị Phương[1,3], Nguyễn Văn Quang[1,4*], Đỗ Quang Trung[1,2*], Trần Mạnh Trung[1,2], Nguyễn Trí Tuấn[5], Tống Thị Hảo Tâm[6], Nguyễn Văn Du[1,2], Nguyễn Tư[1,2], Phạm Thành Huy[1,2]

[1] Viện Nghiên cứu Tiên tiến PHENIKAA, Trường Đại học PHENIKAA, Yên Nghĩa, Hà Đông, Hà Nội
[2]Viện Nghiên cứu & Công nghệ PHENIKAA, Tập Đoàn Phượng Hoàng Xanh A&A, 167 Hoàng Ngân, Hà Nội
[3]Viện Tiên tiến Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1, Đại Cồ Việt, Hà Nội
[4]Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, Vĩnh Phúc
[5]Khoa Khoa học tự nhiên, Đại học Cần Thơ, Quận Ninh Kiều, Cần Thơ
[6]Viện Công nghệ Thông tin và Kinh tế số, Trường Đại học Kinh tế Quốc dân, Hai Bà Trưng, Hà Nội

*Email : trung.doquang@phenikaa-uni.edu.vn, nguyenvanquang83@hpu2.edu.vn

Tóm tắt:

Bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Cr^{3+} và Mn^{4+} được chế tạo thành công bằng phương pháp đồng kết tủa, kết hợp với ủ nhiệt trong môi trường không khí. Kết quả phân tích phổ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu nhận được khi ủ ở nhiệt độ từ 1000 – 1400 ^oC đều cho pha tinh thể spinel của $ZnAl_2O_4$. Khi ủ ở nhiệt độ 1200 ^oC trong thời gian 2 giờ mẫu cho cường độ phát xạ huỳnh quang trong vùng đỏ - đỏ xa tốt nhất đặc trưng cho đóng góp từ các chuyển mức phát xạ của cả ion Cr^{3+} và Mn^{4+} trong mạng nền $ZnAl_2O_4$. Kết quả thử nghiệm chế tạo LED trên cơ sở sử dụng NUV-chip và bột huỳnh quang chế tạo được cho phát xạ trong cả hai vùng tử ngoại gần (đóng góp của NUV-chip) và vùng đỏ - đỏ xa với nhiệt độ màu 2644 K. Hình dạng phổ phát xạ của LED chế tạo được gần tương tự với phổ hấp thụ của chất diệp lục a (chlorophyll a) của cây xanh. Các kết quả nghiên cứu nhận được cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Cr^{3+} và Mn^{4+} trong chế tạo LED chiếu sáng cho nông nghiệp công nghệ cao giá thành thấp và thân thiện với môi trường.

Từ khóa: Phổ điện huỳnh quang, $ZnAl_2O_4$: Cr^{3+}, Mn^{4+}, NUV-chip, LED chiếu sáng nông nghiệp công nghệ cao.

GIỚI THIỆU

Canh tác trong nhà hiện đang thu hút được rất nhiều sự chú ý của các nhà khoa học cũng như các nhà nông nghiệp do môi trường phát triển của các loại thực vật tương đối ổn định mà không chịu ảnh hưởng bởi các điều kiện bên ngoài [1]. Các nghiên cứu cho thấy sự phân bố ánh sáng trong vùng NUV-xanh lam (400 – 500 nm) và đỏ (600 – 690 nm) có ý nghĩa rất quan trọng đối với thực vật vì nó ảnh hưởng đến phản ứng quang hợp cùng với quá trình phát triển của sự ra hoa [1]. Gần đây, các điốt phát quang chuyển đổi từ bột huỳnh quang (pc-LED) đã được công nhận là nguồn sáng nhân tạo chính cho sự phát triển của cây trồng trong nhà vì những ưu điểm độc đáo của chúng so với đèn truyền thống khác như công nghệ chế tạo đơn giản, tiết kiệm điện, bức xạ nhiệt thấp và dễ dàng kiểm soát phổ phát xạ [1,2].

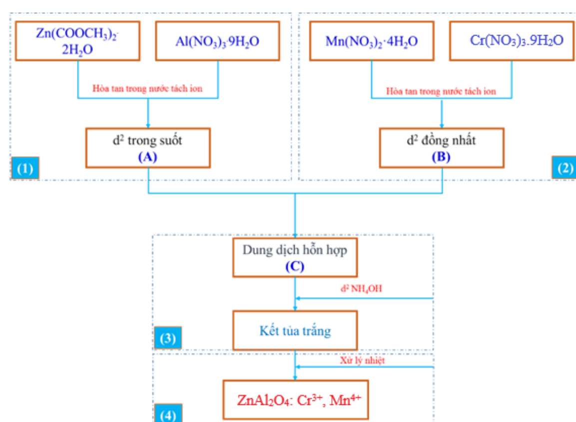
Hiện nay, các LED chiếu sáng cho nông nghiệp được tạo ra bởi LED xanh lam kết hợp với bột huỳnh quang phát xạ đỏ. Đặc biệt phát xạ ở bước sóng từ 650 – 750 nm là rất cần thiết cho cây trồng phát triển. Như chúng ta đã biết ion Mn^{4+} cho phát xạ đỏ trong vùng ánh sáng mong muốn, tuy nhiên phổ hấp thụ của ion Mn^{4+} thường trong vùng tử ngoại do vậy đó cũng là điểm hạn chế của loại tạp chất này [1,3–5]. Các nghiên cứu trước đó cũng cho thấy phát xạ của ion Cr^{3+} trong một số mạng nền cũng cho phát xạ đỏ và nhận kích thích mạnh trong vùng tử ngoại gần đến ánh sáng xanh lục [6–9]. Những nghiên cứu gần đây cho thấy mạng nền kẽm aluminate ($ZnAl_2O_4$) đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước. Với độ rộng vùng cấm 3.8 eV cùng với khả năng pha tạp nhiều loại tạp chất như kim loại chuyển tiếp, đất hiếm, $ZnAl_2O_4$ đang là một ứng cử viên tiềm năng trong chế tạo các loại bột huỳnh quang cho các thiết bị quang điện tử như màn hình hiển thị, điốt phát quang ánh sáng trắng… [10–13].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi thử nghiệm chế tạo bột huỳnh quang đồng pha tạp ion Cr^{3+} và Mn^{4+} trong mạng nền spinel $ZnAl_2O_4$, bằng phương pháp đồng kết tủa và khảo sát các thuộc tính cấu trúc cũng như tính chất quang của

chúng. Các nghiên cứu chế tạo thử nghiệm LED cũng được thực hiện để nghiên cứu khả năng ứng dụng của loại vật liệu này trong chế tạo LED ứng dụng trong chiếu sáng cho nông nghiệp.

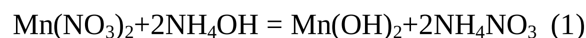
THỰC NGHIỆM

Bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$: Cr^{3+}và Mn^{4+} được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa sử dụng các vật liệu nguồn gồm: muối $Zn(COOCH_3)_2.2H_2O$ (độ sạch 99,9%), $Al(NO_3)_3.9H_2O$ (99,9%) để tạo màng nền và muối $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ (99,9%), $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ (99%) là các tạp chất. Tác nhân tạo kết tủa là dung dịch NH_4OH.



Hình 1: Quy trình tổng hợp bột $ZnAl_2O_4$ đồng pha Cr^{3+}, Mn^{4+} bằng phương pháp đồng kết tủa.

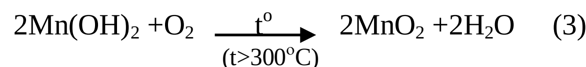
Quy trình thực hiện theo hình 1 gồm các bước như sau : Hòa tan $Zn(COOCH_3)_2.2H_2O$, $Al(NO_3)_3.9H_2O$ với tỉ lệ vừa đủ trong nước khử ion thu được dung dịch (A) (bước 1). Các muối chứa tạp chất $Mn(NO_3)_2.4H_2O$ và $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ hòa trong nước tách ion thu được dung dịch (B) (bước 2). Sau khi hòa tan hoàn toàn, trộn dung dịch (A) và (B), thu được dung dịch (C), sau đó khuấy trong thời gian 1 giờ, sao cho tạo thành dung dịch đồng nhất. Sử dụng dung dịch NH_4OH để tạo kết tủa (bước 3). Tiến hành lọc rửa kết tủa nhiều lần bằng nước khử ion để loại bỏ tạp chất, sau đó sấy kết tủa ở nhiệt độ 200 ^oC trong 2 giờ, thu được chất rắn khô. Cuối cùng thiêu kết chất rắn khô ở môi trường không khí tại các nhiệt độ khác nhau (từ 1000 - 1400 ^oC) trong 2h để thu được bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$:Cr^{3+}, Mn^{4+} (bước 4). Các phản ứng xảy ra trong quá trình xử lí nhiệt, phản ứng oxi hóa Mn^{2+} lên Mn^{4+} được thể hiện bằng các phản ứng:



$$Mn(NO_3)_2+2NH_4OH = Mn(OH)_2+2NH_4NO_3 \quad (1)$$



$$Mn(OH)_2 = MnO + H_2O \quad (2)$$



$$2Mn(OH)_2 + O_2 \xrightarrow[(t>300^oC)]{t^o} 2MnO_2 + 2H_2O \quad (3)$$

Trong nghiên cứu trước đó, chúng tôi đã khảo sát nồng độ pha tạp của ion Mn^{4+} trong mạng nền $ZnAl_2O_4$ là 0,5%, nồng độ ion Cr^{3+} trong các công bố trước đó cũng tối ưu dưới 1%. Do vậy, trong nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn tỷ lệ đồng pha tạp là 0,5% ion Cr^{3+} và 0,5% ion Mn^{4+} ủ ở các nhiệt độ khác nhau [14].

Để chế tạo LED chúng tôi sử dụng bột $ZnAl_2O_4$: Cr, Mn chế tạo được trộn với silicon hai thành phần PDMS (Polydimethylsiloxane Dow Corning OE-7340 Optical Encapsulant) phủ lên chip NUV-395 nm.

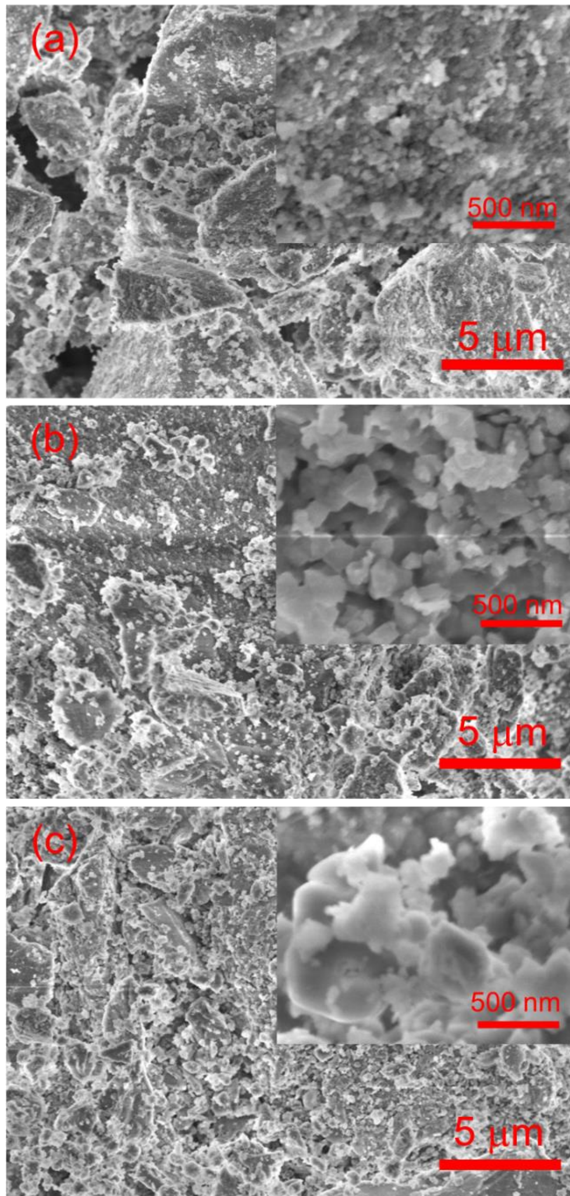
Sản phẩm bột huỳnh quang thu được sau đó được khảo sát hình thái bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM-JEOL/JSM-7600F), cấu trúc tinh thể được phân tích bằng phương pháp đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị (Rigaku D/MAX-2500/PC với nguồn phát tia X Cu Kα (λ = 0,154 nm)) và các tính chất quang được phân tích trên hệ thiết bị quang phổ Nanolog (Horiba Jobin Yvon) với bước sóng kích thích của đèn Xenon và đo các đặc trưng điện quang của LED sử dụng thiết bị Gamma Scientific RadOMA GS-1290 spectroradiometer. Tất cả các mẫu đều đo ở nhiệt độ phòng.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 2 là Ảnh FESEM của mẫu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5 % Cr^{3+} và 0,5 % Mn^{4+} chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa, kết hợp với ủ nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau trong thời gian 2 giờ trong môi trường không khí.

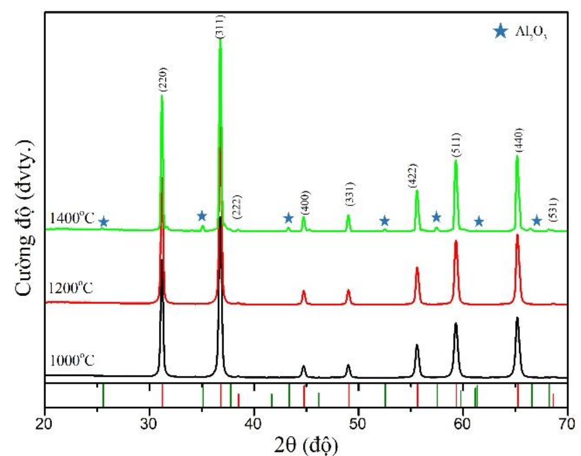
Tại nhiệt độ ủ 1000 ^oC (Hình 2a), các hạt $ZnAl_2O_4$: (Cr, Mn) hình thành có kích thước nhỏ và khá đồng đều. Các hạt nhỏ này bám dính với nhau tạo thành các khối hạt lớn cỡ vài micromet. Ở độ phân giải lớn hơn (hình chèn trong Hình 2a) cho thấy các hạt bột có kích thước cỡ khoảng vài chục nanomet. Khi ủ ở nhiệt độ cao hơn, tại 1200^oC (Hình 2b), các hạt bột có kích thước lớn hơn cỡ khoảng từ 100 – 300 nm (xem ảnh chèn ở độ phân giải cao hơn trong Hình 2b). Hình 2c ủ tại nhiệt 1400 ^oC, ở nhiệt độ này các

hạt bột có xu hướng bị nóng chảy và kết đám thành các hạt có kích thước lớn. Quan sát ở độ phân giải cao hơn trong ảnh chèn trong hình cho thấy kích thước hạt phân bố từ 100 – 500 nm.



Hình 2: Ảnh FESEM của bột $ZnAl_2O_4$:0,5%Cr^{3+} và 0,5%Mn^{4+} ủ tại nhiệt độ 1000 ^oC (a), 1200 ^oC (b) và 1400 ^oC (c).

Hình 3 là phổ XRD của bột $ZnAl_2O_4$: 0,5%Cr^{3+} và 0,5%Mn^{4+} ủ ở các nhiệt độ từ 1000 – 1400 ^oC trong thời gian 2 giờ. Trên phổ XRD nhận được cho thấy các đỉnh phổ nhiễu xạ của tất cả các mẫu trùng khít với phổ chuẩn của pha tinh thể cấu trúc spinel $ZnAl_2O_4$ (theo thẻ chuẩn PDF No. 00-005-0669) với các góc nhiễu xạ 2θ = 31,16°; 36,78°; 44,73°; 49,02°; 55,57°, 59,23° và 65,18° tương ứng với các mặt tinh thể (220), (311), (400), (331), (422), (511) và (440) [3,4]. Ở nhiệt độ ủ 1000 ^oC và 1200 ^oC, chúng tôi không quan sát thấy các pha nào khác ngoài pha tinh thể cấu trúc spinel của $ZnAl_2O_4$, điều đó chứng tỏ vật liệu nhận được ở các điều kiện nhiệt độ ủ này là đơn pha. Tuy nhiên, khi ủ ở nhiệt độ 1400 ^oC, theo như kết quả nhận được thì ngoài các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của pha tinh thể spinel $ZnAl_2O_4$, chúng tôi còn quan sát được các đỉnh nhiễu xạ có cường độ yếu hơn đặc trưng cho pha tinh thể của α-Al_2O_3 (theo thẻ chuẩn PDF No. 10-0173) tại góc 2θ =25,46°; 35,07°; 43,28°; 52,36°; 57,50° tương ứng với các mặt tinh thể (012), (104), (113), (024) và (116) [3]. Sự hình thành pha tinh thể α-Al_2O_3 được cho là khi ở nhiệt độ cao (1400^{o}C), một phần nguyên tử Zn bị bay hơi dẫn đến tỷ lệ hợp phần [Zn] và [Al] bị dư Al nên Al kết hợp với oxy trong môi trường không khí hình thành pha α-Al_2O_3 như chúng ta quan sát được trên phổ XRD.

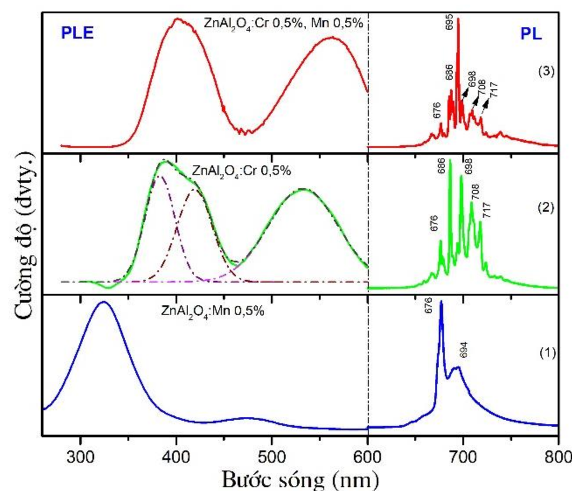


Hình 3. Phổ nhiễu xạ tia X của bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$: 0,5%Cr^{3+} và 0,5%Mn^{4+} ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

Để nghiên cứu tính chất quang của vật liệu $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp ion Cr^{3+} và Mn^{4+}, chúng tôi thực hiện khảo sát tính chất quang của mạng nền pha tạp đơn nguyên tố Cr, Mn và đồng pha tạp Cr và Mn như được thể hiện trên Hình 4.

Hình 4 (1) là phổ PL và PLE của bột $ZnAl_2O_4$ pha tạp 0,5% Mn ủ ở 1200 ^oC trong thời gian 2 giờ. Trên phổ PL được kích thích bởi bước sóng 320 nm của đèn Xe cho thấy một dải phát xạ rộng từ vùng đỏ - đỏ xa (từ 650 – 750 nm) có đỉnh tại bước sóng 676 và 694 nm [1,3]. Nguồn gốc của các đỉnh phát xạ này được giải thích là do sự chuyển mức điện tử từ trạng thái ^2E_g, $^2T_{2g}$

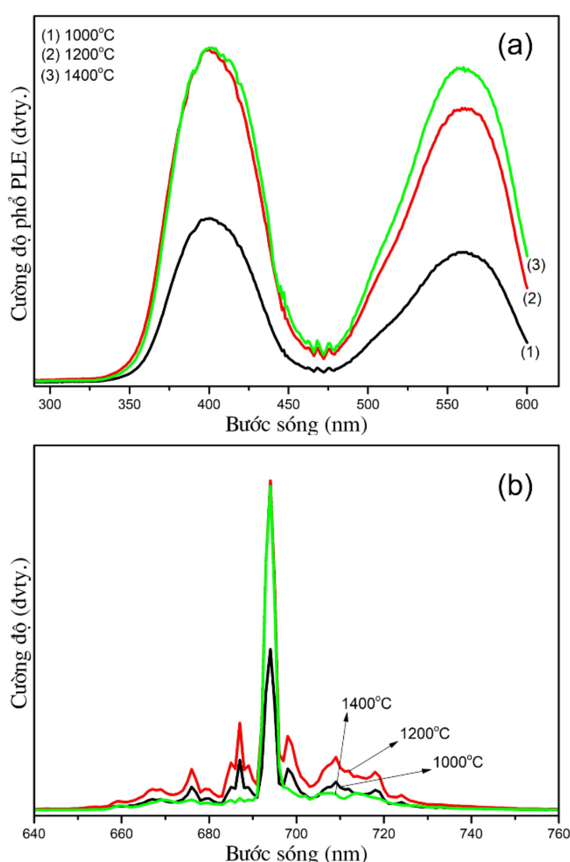
→ $^4A_{2g}$ của ion Mn^{4+} trong trường tinh thể vật liệu $ZnAl_2O_4$ gây ra. Phân tích phổ kích thích huỳnh quang (PLE) đo tại bước sóng phát xạ mạnh nhất (676 nm), chỉ ra vật liệu hấp thụ ở hai vùng chính, vùng tử ngoại (UV) ~320 nm và vùng ánh sáng xanh lam ~470 nm [9]. Trong đó, cường độ đỉnh hấp thụ kích thích 320 nm mạnh hơn nhiều lần so với đỉnh 470 nm, tương ứng với sự chuyển mức năng lượng từ $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}$ và $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ của ion Mn^{4+}. Hình 4 (2) là phổ PL và PLE của mẫu $ZnAl_2O_4$ pha tạp 0,5% Cr^{3+} ủ ở 1200 °C trong 2 giờ. Trên phổ PL cho thấy một dải phát xạ rộng trong vùng ánh sáng đỏ - đỏ xa (từ 650 – 750 nm), dải phổ phát xạ này bị tách thành các đỉnh có cường độ khác nhau. Sự tách các đỉnh phổ được cho là liên quan đến các chuyển mức năng lượng từ trạng thái $^2E \rightarrow {}^4A_2$ của ion Cr^{3+} liên kết với vị trí các vùng dao động (vibronic site bands) [9]. Đối với cấu trúc tinh thể spinel thông thường, tất cả các vị trí bát diện đều bị chiếm bởi các ion Al^{3+} (vị trí 16d) và tất cả các vị trí tứ diện đều bị chiếm bởi các ion Zn^{2+} (vị trí 8a). Tuy nhiên, một số các sai hỏng liên quan đến cấu trúc spinel nghịch đảo có thể được hình thành trong quá trình hình thành tinh thể cho thấy một số ion Zn^{2+} chiếm vụ trí 16d và Al^{3+} chiếm vị trí 8a. Theo một số công bố cho thấy bước sóng 686 nm được cho là phát xạ liên quan đến Al^{3+} ở vị trí 16d thông thường của cấu trúc spinel (đường R); phát xạ 689, 708, 717 nm được cho là phát xạ do ion Cr^{3+} bị nhiễu loạn do đảo ngược giữa Zn^{2+} và Al^{3+} trong hai vị trí phối trí đầu tiên (đường N) [7,9]. Cường độ tỷ đối của các đường R và N phụ thuộc vào nghịch đảo của ion Zn^{2+} và Al^{3+} trong mạng nền $ZnAl_2O_4$. Phổ PLE đo tại bước sóng 686 nm cho thấy hai vùng hấp thụ kích thích chính tại bước sóng ~ 383, 420 và 530 nm (xem đường nét đứt được FIT theo hàm Gauss). Đỉnh hấp thụ kích thích ở 530 nm được cho là liên quan đến chuyển mức năng lượng từ trạng thái $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, các đỉnh kích thích còn lại là 383 và 420 nm là do các chuyển mức năng lượng từ $^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ [7]. Hình 4 (3) là phổ huỳnh quang của bột $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5% ion Cr^{3+} và 0,5% ion Mn^{4+}. Trên phổ huỳnh quang cho thấy dải phát xạ nhận được trong vùng ánh sáng đỏ - đỏ xa (từ 650 – 800 nm), mở rộng hơn so với trường hợp pha tạp đơn nguyên tố Cr hoặc Mn. Trong dải phát xạ nhận được bao gồm các đỉnh phát xạ liên quan đến các đường R và N đặc trưng cho phát xạ của ion Cr^{3+} trong mạng nền của $ZnAl_2O_4$ và đồng thời tồn tại đỉnh phát xạ có cường độ mạnh ở bước sóng 695 nm được cho là liên quan đến chuyển mức phát xạ từ trạng thái $^2T_{2g}$ → $^4A_{2g}$ của ion Mn^{4+} trong trường tinh thể vật liệu $ZnAl_2O_4$ gây ra. Quan sát phổ kích thích huỳnh quang đo tại bước sóng 695 nm cho thấy phổ kích thích dịch chuyển đỏ về vùng bước sóng lớn hơn, vùng UV dịch về bước sóng 410 nm, vùng ánh sáng nhìn thấy dịch về bước sóng 564 nm. Sự dịch chuyển đỏ các đỉnh kích có thể do ảnh hưởng của trường tinh thể của cả ion Cr^{3+} và Mn^{4+} tạo ra.



Hình 4. Phổ huỳnh quang và kích thích huỳnh quang của bột $ZnAl_2O_4$ pha tạp Mn 0,5% (1), Cr 0,5% (2) và đồng pha tạp Cr 0,5% , Mn 0,5% (3) ủ ở 1200°C trong thời gian 2 giờ.

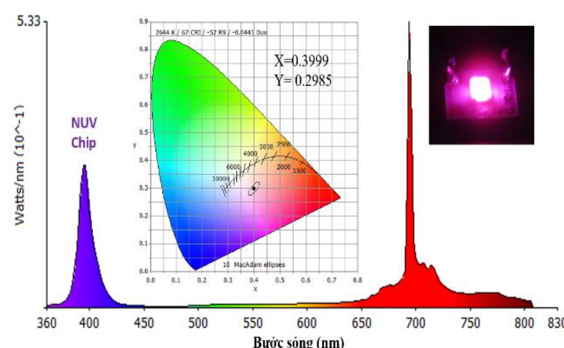
Hình 5 là phổ PL và PLE của bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5%Cr^{3+} và 0,5%Mn^{4+} ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Phổ PL (Hình 5b) cho thấy ở nhiệt độ ủ 1000 °C, cường độ đỉnh phát xạ đặc trưng cho ion Cr^{3+} và Mn^{4+} thấp (cường độ đỉnh phát xạ chính tại bước sóng 695 nm). Tăng nhiệt độ ủ lên 1200 °C, cường độ các đỉnh phát xạ huỳnh quang tăng gấp 2 lần so với ủ ở 1000°C. Tiếp tục tăng nhiệt độ ủ lên 1400 °C, cường độ đỉnh phát xạ tại bước sóng 695 nm gần như không đổi so với nhiệt độ ủ 1200 °C, tuy nhiên cường độ phát xạ liên quan đến tạp chất Cr^{3+} giảm tương đối rõ rệt so với hai nhiệt độ ủ thấp hơn. Trên phổ PLE (Hình 5a) đo tại bước sóng 695 nm cho thấy tại nhiệt độ ủ 1000 °C có cường độ các đỉnh kích thích thấp, tăng nhiệt độ ủ thì cường độ các đỉnh kích thích tăng lên. Tuy nhiên, ở nhiệt độ ủ 1400°C, cường độ đỉnh kích thích 410 nm không thay đổi trong khi đó cường độ đỉnh kích thích huỳnh quang tại bước sóng 560 nm có giá trị lớn nhất so với mẫu ủ ở hai nhiệt độ còn lại. Như vậy với kết quả nhận được như ở trên cho thấy bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr, Mn cho phát xạ mạnh trong

vùng ánh sáng đỏ - đỏ xa và có thể nhận kích thích từ vùng tử ngoại gần đến vùng ánh sáng xanh lục. Với phổ phát xạ ánh sáng đỏ như trên rất phù hợp với ứng dụng trong chiếu sáng cho nông nghiệp công nghệ cao dùng nguồn sáng kích thích cây xanh. Đặc biệt có thể sử dụng hai nguồn chip LED là tử ngoại gần hoặc xanh lục để chế tạo LED phát xạ ánh sáng đỏ với chi phí rất thấp. Để nghiên cứu khả năng ứng dụng trong chế tạo thiết bị chiếu sáng chuyên dụng cho chiếu sáng nông nghiệp công nghệ cao, chúng tôi thử nghiệm chế tạo LED trên cơ sở bột huỳnh quang chế tạo được và chip LED tử ngoại gần (NUV-chip). Kết quả thử nghiệm LED được thể hiện trên Hình 6.



Hình 5. Phổ kích thích huỳnh quang (a) và phổ huỳnh quang (b) của bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5% ion Cr^{3+} và 0,5% ion Mn^{4+} ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

Thử nghiệm chế tạo LED sử dụng NUV-chip 395 nm phủ bột $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5%Cr^{3+} và 0,5%Mn^{4+} ủ tại nhiệt độ 1200 ^oC được thể hiện trên Hình 6. Phổ phát xạ của LED bao gồm phổ phát xạ của chip NUV tại bước sóng 395 nm và phát xạ do bột huỳnh quang trong vùng đỏ - đỏ xa. Nhiệt độ màu đo được là 2644 K, hệ số trả màu là CRI = 67 với tọa độ (x, y) = (0,3999, 0,2985), vị trí tọa độ màu của LED được đánh dấu trên giản đồ CIE chèn trong Hình 6. Ảnh chụp LED được chèn trong Hình 6 cho thấy ánh sáng phát ra có màu hồng. Các kết quả nhận được cho thấy LED phát xạ có hai vùng chính là vùng NUV (chip LED) và vùng đỏ - đỏ xa trùng khớp với hai vùng hấp thụ của chất diệp lục (Chlorophyll a).



Hình 6. Phổ điện huỳnh quang của LED tử ngoại gần phủ bột $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp 0,5%Cr^{3+} và 0,5%Mn^{4+} ủ tại nhiệt độ 1200^{o}C.

KẾT LUẬN

Bằng phương pháp đồng kết tủa, chúng tôi đã chế tạo thành công bột huỳnh quang $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr, Mn. Với mẫu đồng pha tạp 0,5%Cr^{3+} và 0,5% Mn^{4+} cho kích thước hạt bột từ 100 – 300 nm với cấu trúc đơn pha tinh thể spinel. Thử nghiệm chế tạo LED trên cơ sở bột huỳnh quang chế tạo trong điều kiện tối ưu cho phát xạ ánh sáng màu hồng là màu kết hợp giữa NUV chip và phát xạ trong vùng ánh sáng đỏ - đỏ xa với nhiệt độ màu đo được là 2644 K. LED chế tạo được có phổ phát xạ phù hợp với phổ ánh sáng kích thích cây trồng. Các kết quả nghiên cứu cho thấy bột $ZnAl_2O_4$ đồng pha tạp Cr, Mn có tiềm năng trong chế tạo LED ứng dụng trong chiếu sáng nông nghiệp sử dụng nguồn kích thích là ánh sáng tử ngoại gần hoặc xanh lục.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 103.03-2017.39.

Tài liệu tham khảo

[1] X. Li, Z. Chen, B. Wang, R. Liang, Y. Li, L. Kang, P. Liu, Materials (Basel). 12, pp. 1–11(2018).

[2] F. Palazon, F. Di Stasio, Q.A. Akkerman, R. Krahne, M. Prato, L. Manna, Chem. Mater. 28, pp. 2902–2906 (2016).

[3] L. Cornu, M. Duttine, M. Gaudon, V. Jubera, J. Mater. Chem. C. 2, pp. 9512–9522 (2014).

[4] D. Zhang, Y. Yin, Y. Liu, W. Chao, Y. Zhai, J. Phys. Chem. Solids. 74, pp. 1131–1135 (2013).

[5] S.S. Pitale, V. Kumar, I.M. Nagpure, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, Appl. Surf. Sci. 257, pp. 3298–3306 (2011).

[6] M.G. Brik, J. Papan, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, J. Lumin. 177, pp. 145–151 (2016).

[7] D. Zhang, Y.H. Qiu, Y.R. Xie, X.C. Zhou, Q.R. Wang, Q. Shi, S.H. Li, W.J. Wang, Mater. Des. 115, pp. 37–45 (2017).

[8] S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzena, M. Allix, J. Mater. Chem. C. 2, pp. 10002–10010 (2014).

[9] B.S. Ravikumar, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, Y.S. Vidya, K.S. Anantharaju, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 136, pp. 1027–1037 (2015).

[10] S. V. Motloung, F.B. Dejene, L.F. Koao, O.M. Ntwaeaborwa, H.C. Swart, T.E. Motaung, O.M. Ndwandwe, Opt. Mater. (Amst). 64, pp. 26–32 (2017).

[11] T.R. Mandlimath, K.I. Sathiyanarayanan, RSC Adv. 6, pp. 3117–3125 (2016).

[12] B.S. Ravikumar, H. Nagabhushana, D. V. Sunitha, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, C. Shivakumara, J. Alloys Compd. 585, pp. 561–571 (2014).

[13] B.S. Ravikumar, H. Nagabhushana, S.C. Sharma, B.M. Nagabhushana, Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc. 122, pp. 489–498 (2014).

[14] Nguyễn Ngọc Sâm, Hà Thu Hường, Nguyễn Tư, Nguyễn Văn Quang, Nguyễn Duy Hùng , Phạm Thành Huy, Đỗ Quang Trung, Tạp chí Hóa học 56 ($6E_2$), tr. 32-35 (2018).

HYDROGEN SENSOR OPERATING AT LOW TEMPERATURE USING SnO_2/Pt THIN FILMS

Duong Thi Thuy Trang[1], Vo Thanh Duoc[1], Nguyen Xuan Thai[1], Hoang Si Hong[2], Phung Thi Hong Van[3], Chu Manh Hung[1], Nguyen Van Duy[1,*], Nguyen Van Hieu[4,5], and Nguyen Duc Hoa[1]

[1]International Training Institute for Materials Science (ITIMS), Hanoi University of Science and Technology (HUST), No. 01 Dai Co Viet Road, Hanoi City, Viet Nam
[2]School of Electrical Engineering, Hanoi University of Science and Technology (HUST), No. 1 Dai Co Viet Road, Hanoi, Vietnam
[3]Basic Science Faculty, Hanoi University of Natural Resources & Environment, No 41A Phu Dien, North-Tu Liem district, Hanoi, Vietnam
[4]Faculty of Electrical and Electronic Engineering, Phenikaa Institute for Advanced Study (PIAS), Phenikaa University, Yen Nghia, Ha-Dong district, Hanoi, 10000, Vietnam
[5]Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI), A&A Green Phoenix Group, 167 Hoang Ngan, Hanoi, 10000, Vietnam

*Email: nguyenvanduy@itims.edu.vn

Abstract:

Metal oxide based H_2 sensors generally require an elevated operating temperature due to high activation energy for gas adsorption on metal oxides surface. Recently, the need to develop high-performance hydrogen sensors operating at low temperatures is increasing due to safety requirements. In this work, we present a sensitive H_2 sensor operating temperature as low as 100°C, based on SnO_2/Pt thin film prepared by sputtering method. Platinum (Pt) electrodes were fabricated on the Si/SiO_2 substrate, and then SnO_2 and Pt thin film were sputtered onto the electrodes. Finally, the sensors were annealled at 300°C, 350°C and 400°C to stablize the thin film structure. The sensing materials were characterized by SEM and XRD methods. Then hydrogen sensing properties were measured at diferent temperatures and gas concentrations. The fabricated devices showed high H_2 response with short response and recovery times at low temperatures. The sensor indicated a possibility of monitoring H_2 gas at low temperature that can apply to the explosive safety detection or flexible device.

Keywords: Gas sensor, H_2 sensing, SnO_2

INTRODUCTION

Hydrogen is a colorless, odorless, and flammable gas. As an industrial gas, it is currently used in a large number of areas [1]. Hydrogen leak detection and hydrogen concentration measurement are necessary in the production, storage, transport, and use in both fixed and mobile applications [2,3]. Therefore, the sensors could be found in hydrogen plants and refueling stations. There are many different types of hydrogen sensor commercially available or in development. Most hydrogen sensing principles have been known for decades and hydrogen sensors have been commercially available for many years [4]. In order to meet the demands of hydrogen economy, a lot of research is ongoing to continuously improve sensitivity, selectivity, response time and reliability in addition to reducing sensor size, cost and power consumption. Semiconductor metal oxide thin film is the ideal material for the design and application of gas sensors because they have outstanding advantages in thermal stability and chemical resistance [5]. Metal oxides and especially tin dioxide are widely used as basic materials for the preparation of gas sensing devices operating in these applications [6].Previous studies have shown that semiconductor oxide thin films have low sensitivity, high selectivity and high working temperature. To improve the selectivity as well as enhance the gas response of metal oxide materials, thin film surface modification with the decoration of precious metals or oxides have been used [7]. The effect of the addition of noble metallic particles, such as Pt, Pd, Ag, Au,… in tin oxide thin films on the gas sensing properties has been previously studied [8–12].

In the present study, the double layer structure of SnO_2/Pt was deposited and optimized for H_2 detection. Samples were annealed at different temperatures below 400°C in the air to avoid the oxidation of Pt layer. The reaction between H_2 and Pt metal would provide the tuning of

SnO_2/Pt schottky barrier at temperature below 200°C.

EXPERIMENTAL

Sensor electrodes are fabricated using microelectronic technology process. Initially the electrode structure is shaped by photolithography using the first MASK. Subsequently, layers of materials including 5 nm Cr and 100 nm Pt were deposited using sputtering method. To create a window for gas-sensitive material deposition, we conducted the second MASK photolithography. These windows are 15x20 µm in size and are then deposited with sensing films of 100 nm SnO_2 and 5 nm Pt. The SnO_2 material was formed by using a reactive sputtering technique at the process pressure of 5.10^{-3} mbar, in the environment of 23 sccm Ar and 7 sccm O_2 gas flow. After that, the materials were heat treated at 300°C, 350°C, and 400°C for 10 hrs in air at a ramping rate of 2°C/min. The fabricated sensor can be seen in Fig. 1A. The material microstructure and morphology were examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Finally, the gas sensing measurement was performed at different working temperature and gas concentration.

RESULTS AND DISCUSSION

The SEM image of sensor is shown in Figure 1 (A). The gas sensing area of 15x20 µm is located on the sensor electrodes inside the winding microheater. Figures 1B and 1C are SEM images of the surface of pure SnO_2 and SnO_2/Pt materials. The both surfaces are quite uniform and porous with the aggregation of nanoparticles to form the larger grains of about 80 nm. It was rather difficult to observe the existence of Pt nanoparticles on the surface of SnO_2/Pt film due to the very thin deposited layer of 5 nm.

The XRD pattern of a sample SnO_2/Pt thin film is presented in Figure 2. The broad and well defined diffraction peaks were observed at around 2θ of 26.5°, 33.9°, 38.1° and 51.8°, that corresponding to the reflection planes of (1 1 0), (1 0 1), (2 0 0) and (2 1 1) of the SnO_2 rutile structure. While the other peaks observed at 2θ of 38.6° and 44.7° were associated with (1 1 1) and (2 0 0) planes of FCC platinum.

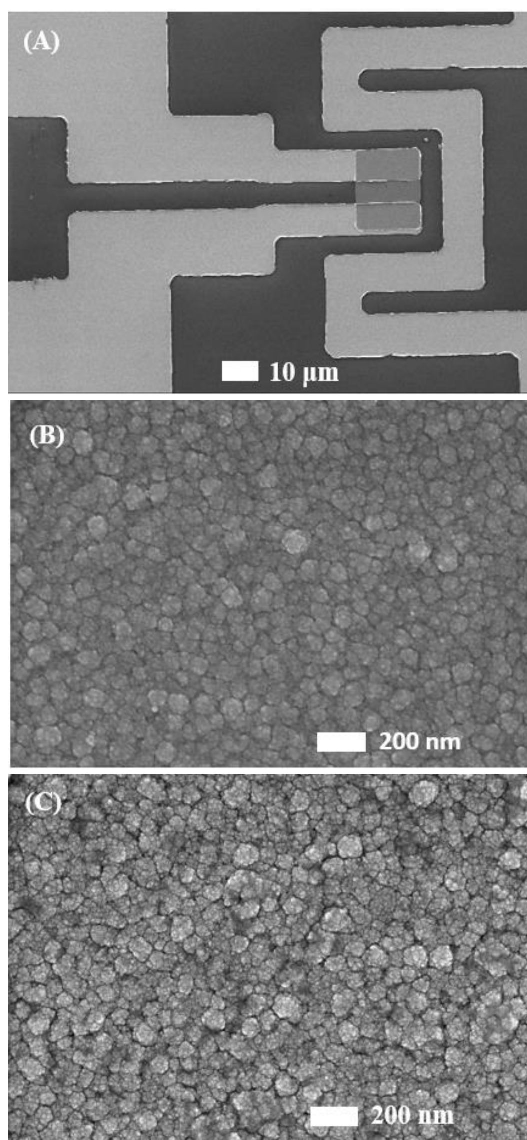


Figure 1: (A) SEM image sensor of SnO_2/Pt, (B) SEM image of SnO_2 pure thin film, and (C) SEM image of SnO_2/Pt thin film.

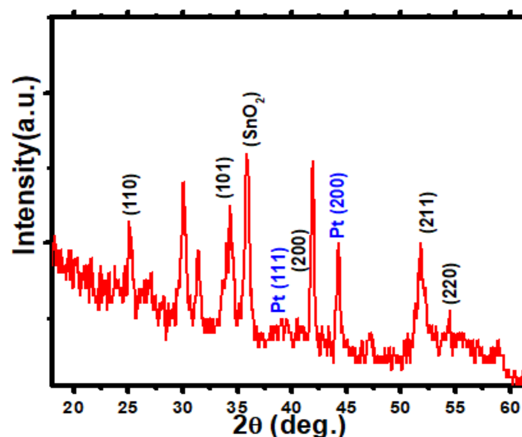


Figure 2: The XRD pattern of the SnO_2/Pt thin films annealed at 400°C.

We conducted the gas sensing measurement for the sensor at different heat treated temperatures. Figure 3 shows the best sensor response to 250 ppm H_2 gas at annealed temperature of 300°C. Without heat treament, the sensor responses were negligible. They showed a slightly decrease in sensor response when working temperature decrease from 250°C down to 100°C. Therefore we selected the incubation condition at 300°C to conduct a survey of H_2 gas at different concentrations.

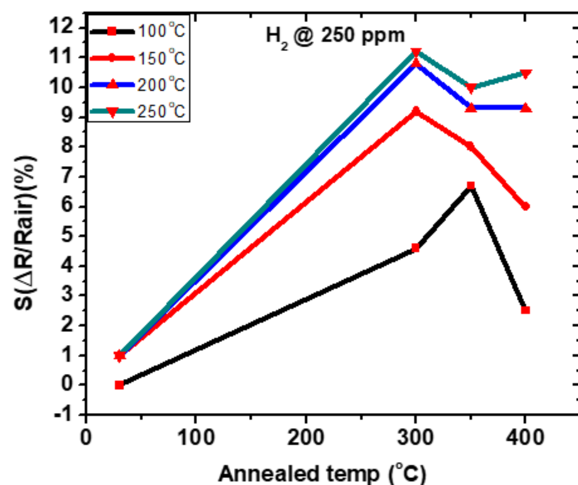


Figure 3: Sensor responses at different annealed temperatures.

The enhancement in sensing response of SnO_2/Pt sensor at the operating temperature of 250°C may be explained to the two major factors: firstly, rate of adsorption of hydrogen gas becomes greater due to the increase in number of adsorption sites of oxygen species (O^-) at the rough and porous surface of the SnO_2 sensing layer. Secondly, the enhanced role of spill over of dissociated H_2 molecules on the surface of Pt. Hence, at higher temperatures, H_2 gas molecules interacts with oxygen species (O^-) and liberate electrons from adsorbed sites and transfer these electrons to the conduction band of SnO_2; whereas in spill over mechanism, H_2 gas molecules get dissociated on the surface of catalytic Pt thin film into N_2 and H_2 species and spill over onto the uncovered SnO_2 surface thus liberating more trapped electrons from adsorbed oxygen sites quickly.

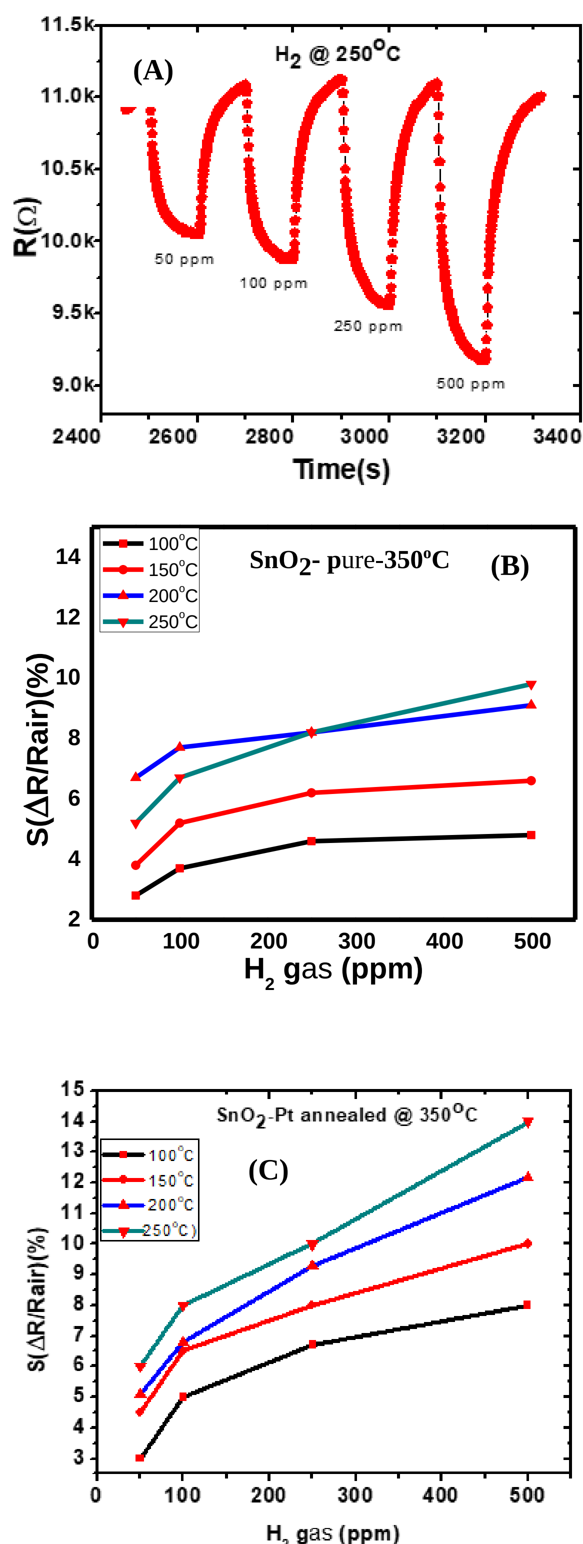


Figure 4: Dynamic response of SnO_2/Pt sensor to different H_2 concentrations at working temperature of 250°C (A), and gas response of pure SnO_2 (B) and SnO_2/Pt (C) sensors at annealing temperature 350°C, and

CONCLUSIONS

Modifying SnO_2 film surface with nano layer of platinum by sputtering method has significantly improved the sensing characteristics to H_2 gas. According to the sensing results, SnO_2/Pt thin film can work at the temperature as low as 100°C with rather fast response and recovery times. SnO_2/Pt thin film annealed at 300°C showed the highest gas response that could bring this for the flexible substrate fabrication and application.

Acknowledgment

The authors would like to thank the Vietnam National Foundation for Science and Technology Development and the Ministry of Natural Resources & Environment for funding this research under Grants No. 103.02-2017.25 and No. TNMT.2018.04.14, respectively.

REFERENCES

1. S. G. Sapana Rane, Sudhir Arbuj Sunit Rane, 3707 (2015).

2. B. H. Chu, J. Nicolosi, C. F. Lo, W. Strupinski, S. J. Pearton, and F. Ren, Electrochem. Solid-State Lett. **14**, K43 (2011).

3. L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, L. F. Voss, S. J. Pearton, H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, J. Jun, and J. Lin, Appl. Phys. Lett. **87**, 222106 (2005).

4. U. B. T. Hüberta, L. Boon-Brett, G. Black, 329 (2011).

5. S. Phanichphant, Procedia Eng. **87**, 795 (2014).

6. A. Dey, Mater. Sci. Eng. B **229**, 206 (2018).

7. W. L. Eunsongyi Lee , Jun Min Lee , Eunyoung Lee , Jin-Seo Noh , Jin Hyoun Joe , Bumsuk Jung, 880 (2010).

8. M. Shahabuddin, A. Sharma, J. Kumar, M. Tomar, A. Umar, and V. Gupta, Sensors Actuators, B Chem. **194**, 410 (2014).

9. L. Yang, C. Yin, Z. Zhang, and B. Zhu, Appl. Surf. Sci. **311**, 74 (2014).

10. J. gu Kang, J. S. Park, and H. J. Lee, Sensors Actuators, B Chem. **248**, 1011 (2017).

11. P. S. Kolhe, P. M. Koinkar, N. Maiti, and K. M. Sonawane, Phys. B Condens. Matter **524**, 90 (2017).

12. I. Fasaki, M. Suchea, G. Mousdis, G. Kiriakidis, and M. Kompitsas, Thin Solid Films **518**, 1109 (2009).

TÍNH TOÁN CÁC THÔNG SỐ TỚI HẠN HOẠT ĐỘNG CỦA ỐNG TẢN NHIỆT HEATPIPE

Nguyễn Đức Trung[1], Tống Quang Công[2], Trần Quốc Tiến[2], Nguyễn Thanh Phương[1]*

[1]Viện Vật lý Kỹ thuật – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam;
[2] Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học & Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam.

*Email: phuong.nguyenthanh@hust.edu.vn

Tóm tắt:

Ống tản nhiệt là một phần tử truyền nhiệt thế hệ mới có hệ số dẫn nhiệt lớn hơn nhiều lần so với các linh kiện truyền nhiệt thông thường. Trong các loại ống nhiệt hiện nay đang được sử dụng trên thế giới, ống tản nhiệt mao dẫn là loại đang được nghiên cứu và triển khai ứng dụng một cách mạnh mẽ. Hiện nay các nghiên cứu về công nghệ ống tản nhiệt mao dẫn đang được quan tâm mạnh mẽ. Báo cáo này góp phần thúc đẩy nghiên cứu và phát triển linh kiện ống tản nhiệt mao dẫn tại Việt Nam. Việc đưa ra các phương pháp tính toán thiết kế cho các cấu trúc tản nhiệt mao dẫn sẽ giúp các nhà kỹ thuật thiết kế hoặc đánh giá khả năng hoạt động các thiết bị trao đổi nhiệt một cách tối ưu. Báo cáo chỉ ra các tính toán lý thuyết của các quá trình nhiệt xảy ra trong ống nhiệt mao dẫn; nghiên cứu thành phần, cấu trúc và ảnh hưởng của các thông số tới hạn đến quá trình hoạt động của ống nhiệt. Tính toán tới hạn hoạt động của các ống tản nhiệt cho các loại ống nhiệt với đường kính ngoài và chiều dài của ống nhiệt thay đổi.

Từ khóa: Ống tản nhiệt, điện tử công suất cao, thông số tới hạn, mô phỏng.

GIỚI THIỆU

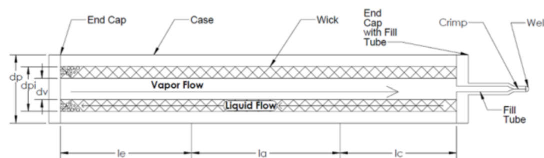
Ống tản nhiệt mao dẫn là thiết bị truyền nhiệt dựa trên hiện tượng chuyển pha của chất lỏng dưới dạng bay hơi và ngưng tụ trở lại. Do có khả năng truyền nhiệt cao nên ống dẫn nhiệt nhỏ hơn nhiều so với ống tản nhiệt truyền thống trong việc xử lý dòng nhiệt cao. Với chất lỏng làm việc trong ống dẫn nhiệt, nhiệt có thể được hấp thụ trên khu vực vùng bay hơi và được vận chuyển đến vùng ngưng tụ giải phóng nhiệt cho môi trường làm mát. Các ống tản nhiệt loại này đã được ứng dụng nhiều trong công nghệ hàng không, vũ trụ, nông nghiệp, giao thông, và công nghiệp ô tô.

Các tính năng ưu việt của tản nhiệt ống mao dẫn là khả năng có thể vận chuyển được một lượng nhiệt lớn với sự chênh lệch giữa vùng bay hơi và vùng ngưng tụ là rất nhỏ; truyền nhiệt không cần bất kỳ bộ phận chuyển động nào nên hoạt động không gây ra tiếng ồn, không cần bảo trì; do có kích thước và trọng lượng nhỏ, nó có thể được sử dụng trong các thiết bị làm mát; hoạt động theo bất kỳ định hướng khác nhau nên có thể ứng dụng trong nhiều thiết bị điện tử có công suất cao.

CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Mặc dù được coi là linh kiện siêu dẫn nhiệt, một số hiện tượng xảy ra bên trong ống gây ra sự giới hạn khả năng truyền nhiệt của một ống heatpipe (HP). Các giới hạn này xuất hiện do thiết kế, đặc trưng của chất lỏng, điều kiện hoạt động. Trong phần dưới trình bày phương pháp tính toán tới hạn truyền nhiệt tối đa cho mỗi hiện tượng.

1. Tới hạn sôi



Hình 1: Giản đồ minh họa trạng thái tới hạn sôi.

Tới hạn sôi xảy ra khi nhiệt độ cấu trúc mao dẫn lớn hơn nhiệt độ chất lỏng bão hòa các bọt hơi bị giam trong cấu trúc mao dẫn và ngăn cản chất lỏng quay về vùng hóa hơi, gây ra sự giảm áp suất bơm mao dẫn, cấu trúc mao dẫn khô, quá nhiệt hoặc làm cho các ống HP bị chảy ra [1]. Tới hạn sôi phụ thuộc vào thông lượng nhiệt hóa hơi có thể tăng bằng cách tăng đường kính ống hơi [2].

$$Q_b = \frac{2\pi l_e k_{eff} T_v}{\lambda \rho_v \ln\left(\frac{d_{pi}}{d_v}\right)} \left[\frac{2\sigma}{r_n} - p_c\right] \qquad (0\text{-}1)$$

Tới hạn sôi Q_b, như là được diễn tả trong (0-1) [2] phụ thuộc vào chiều dài của vùng hóa hơi l_e, độ dẫn nhiệt hiệu dụng của cấu trúc mao dẫn k_{eff}, nhiệt độ hơi trong cột hơi T_v, sức căng bề mặt σ, áp suất mao dẫn tối đa p_c, nhiệt hóa hơi (latent heat) λ, mật độ hơi ρ_v, đường kính trong của ống HP d_{pi}, đường kính của cột hơi (khoảng cách giữa cấu trúc mao dẫn) d_v, và bán kính phân tử r_n xấp xỉ 2.54 x 10^{-7} m [3].

$$Keff = Ks * \frac{2+\frac{kl}{kw}-2\varepsilon(1-\frac{kl}{kw})}{2+\frac{kl}{kw}+\varepsilon(1-\frac{kl}{kw})} \qquad (0\text{-}2)$$

Độ dẫn nhiệt hiệu dụng của cấu trúc mao dẫn được biểu diễn trong công thức (0-2) [4]. Hệ số dẫn nhiệt của chất lỏng và chất mao dẫn k_l và k_w, và hệ số xốp ξ, là các thông số đặc trưng được sử dụng để xác định hệ số dẫn nhiệt hiệu dụng.

2. Tới hạn mao dẫn (capillarity limit)

Tới hạn mao dẫn xảy ra khi áp suất bơm được tạo ra bởi sức căng bề mặt chất lỏng không thể lớn hơn tổng của các chênh lệch áp suất khác trong HP. Điều này xảy ra khi HP không thể đưa đủ lượng chất lỏng từ phần ngưng tụ về phần hóa hơi. Khi vế phải của phương trình (0-3) bằng với vế trái thì ống HP hoạt động ở dung lượng truyền nhiệt tối đa [1].

$$\Delta p_c \geq \Delta p_v + \Delta p_l + \Delta p_{ph} + \Delta p_{radial} + \Delta p_{axial} \qquad (0\text{-}3)$$

Sự khác nhau về áp suất này được thấy trong công thức (0-3). Khi mà tổng của tất cả các áp suất thành phần gồm áp suất hơi Δp_v, áp suất lỏng Δp_l, áp suất chuyển pha Δp_{ph}, áp suất hướng tâm Δp_{ph}, áp suất trục Δp_{axial} nhỏ hơn tới hạn bơm mao dẫn Δp_c thì ống HP hoạt động bình thường. Sự thay đổi áp suất khi chuyển pha gây ra do sự thay đổi động lượng từ các phân tử ở trạng thái hơi sang trạng thái lỏng. Khi tổng các áp suất nói trên bằng với áp suất bơm thì đây là áp suất bơm mao dẫn tối đa cho ống HP. Khi áp suất tổng vượt quá áp suất bơm mao dẫn, đây là tới hạn mao dẫn ống HP không còn hoạt động như mong muốn. Áp suất bơm mao dẫn được định nghĩa bởi phương trình (0-4). Các giá trị thực nghiệm cho áp suất chuyển pha là nhỏ so với các thành phần khác và có thể bỏ qua trong phương trình (0-3).

$$\Delta p_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_c} \qquad (0\text{-}4)$$

Áp suất mao dẫn trong phương trình (0-4) phụ thuộc vào góc tiếp xúc giữa chất lỏng và cấu trúc mao dẫn θ, bán kính mao dẫn r_c.

Bảng 1: Hằng số phụ thuộc vào số Reynolds và Mach.

Re_v	Ma_v	B_v	C_v
< 2300	< 0.2	16	1
< 2300	> 0.2	16	$C_v = \left[1+\frac{\gamma_v - 1}{2} Ma_v^2\right]^{-\frac{1}{2}}$
> 2300	< 0.2	$B_v = 0.0038\left(\frac{2r_h Q_c}{A_v \mu_v \lambda}\right)^{\frac{3}{4}}$	1
> 2300	> 0.2	$B_v = 0.0038\left(\frac{2r_h Q_c}{A_v \mu_v \lambda}\right)^{\frac{3}{4}}$	$C_v = \left[1+\frac{\gamma_v - 1}{2} Ma_v^2\right]^{-\frac{1}{2}}$

Hằng số liên quan đến các số Reynolds Re_v, số Mach Ma_v, được liệt kê trong *Bảng 1*. Trong đó B_v được gọi là hằng số Kraus và Bar-Cohen. C_v là hằng số chảy (flow).

$$\Delta p_v = \left(\frac{2B_v C_v \mu_v}{d_v^2 A_v \lambda \rho_v}\right) l_{eff} Q \qquad (0\text{-}5)$$

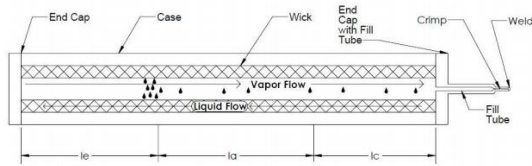
Sự thay đổi áp suất hơi trong phương trình (0-5) phụ thuộc vào độ nhớt tuyệt đối của hơi, chiều dài hiệu dụng của ống HP, tốc độ truyền nhiệt, và diện tích mặt cắt của phần hơi.

3. Tới hạn cuốn (entrainment limit)

Lực cắt nhớt phát sinh từ dòng chảy ngược lại của chất lỏng và hơi có thể cản trở sự trở lại của chất lỏng tới vùng bay hơi. Sự di chuyển ngược lại của luồng hơi vận tốc cao và chất lỏng di chuyển chậm hơn trong lực kéo là sự cân bằng bởi sức căng bề mặt [1].

Kết quả truyền nhiệt tăng trong khi vận tốc vùng hơi cao cho phép vùng hơi hơi chọn các giọt chất lỏng và bẫy chúng [5]. Nếu vẫn còn, phần ít các chất lỏng quay lại tới vùng ngưng tụ sẽ bị bay hơi. Điều này được biết như tới hạn cuốn. Sự cuốn bắt đầu khi vận tốc chất lỏng là cao nhất tại sự thoát hơi và có thể tăng khi tăng đường kính vùng hơi. Việc kéo chất lỏng là được xác định bởi diện tích bề mặt và tỉ lệ với kích thước kích thước lỗ mao dẫn. Giới hạn cuốn là hàm tỉ lệ nghịch với kích thước ống mao dẫn [1].

Hình 2 thể hiện giới hạn cuốn khi các giọt chất lỏng đi vào cột hơi tại chỗ thoát hơi. Một vài giọt được mang trở lại vùng ngưng tụ.



Hình 2: Giản đồ minh họa trạng thái tới hạn cuốn.

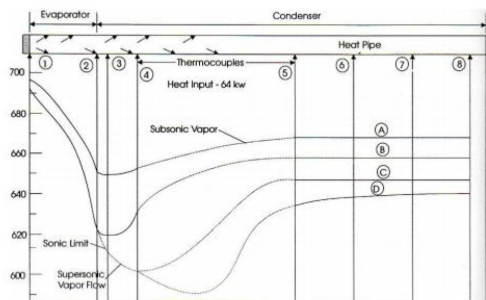
$$Q_e = A_v\lambda\left[\frac{\sigma\rho_v}{2r_{hw}}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (0\text{-}6)$$

$$r_{hw} = \frac{A_w}{\pi(d_v + d_{pi})} \quad (0\text{-}7)$$

Giới hạn cuốn, Q_e được xác định bởi công thức (0-6) khi r_{hw} là bán kính vùng nước. Bán kính vùng nước được tính toán bởi công thức (0-7).

4. Tới hạn siêu âm

Tới hạn siêu âm xảy ra tại vùng thoát hơi khi mà vận tốc hơi đạt tới giá trị cao nhất và lưu lượng bắt đầu nén lại. Lưu lượng hơi sẽ không phản hồi nhiệt lượng thêm vào trong vùng hơi. Nhiệt độ của ống truyền nhiệt sẽ tăng và nó sẽ vẫn có chức năng bình thường nếu nó trong các giới hạn hoạt động. Tới hạn siêu âm là thường diễn ra trong quá trình khởi động. Một bình ngưng kết hợp chặt chẽ nâng cao tản nhiệt thất bại [1].



Hình 3: Nhiệt độ hoạt động vùng hơi khi đạt giới hạn siêu âm [2].

Một nhiệt độ phụ thuộc vị trí trục ống truyền nhiệt tìm thấy trong *Hình* 3 hiển thị hành vi của nhiều dòng hơi tiếp cận tới hạn siêu âm. Đường cong A thể hiện áp suất một phần phục hồi giữa điều kiện dòng chảy cận âm [2]. Tăng tỉ lệ loại bỏ nhiệt và giảm nhiệt độ vùng ngưng tụ cho đường cong chính. Tới hạn siêu âm là thể hiện bằng đường cong C. Tại đường cong D, sự thay đổi đáng chú ý là nhiệt độ của vùng ngưng tụ [2].

Tới hạn siêu âm, Q_s thể hiện trong công thức (0-8). Công thức này giả định một chiều của dòng hơi, hiệu ứng ma sát là không đủ điều kiện, hiệu ứng quán tính là nổi bật hơn, và dòng hơi như dòng khí lý tưởng.

$$Q_s = A_v\rho_v\lambda\left[\frac{\gamma_v R_v T_v}{2(\gamma_v + 1)}\right]^{\frac{1}{2}} \quad (0\text{-}8)$$

Sử dụng Matlab để tính toán ảnh hưởng các tham số cơ bản của ống tản nhiệt bao gồm chất lỏng làm việc, vật liệu của ống truyền nhiệt, kích thước của ống, loại và kích thước của cấu trúc mao dẫn và nhiệt độ của vùng dẫn. Các thông số tính toán được giả định như được đề cập trong bảng dưới đây. Để đơn giản mô hình, hơi nước và lưu lượng chất lỏng được giả định. Điều này có nghĩa là giả định độ Reynolds là dưới 2300 và số Mach dưới 0,2.

Bảng 2: Giá trị các tham số

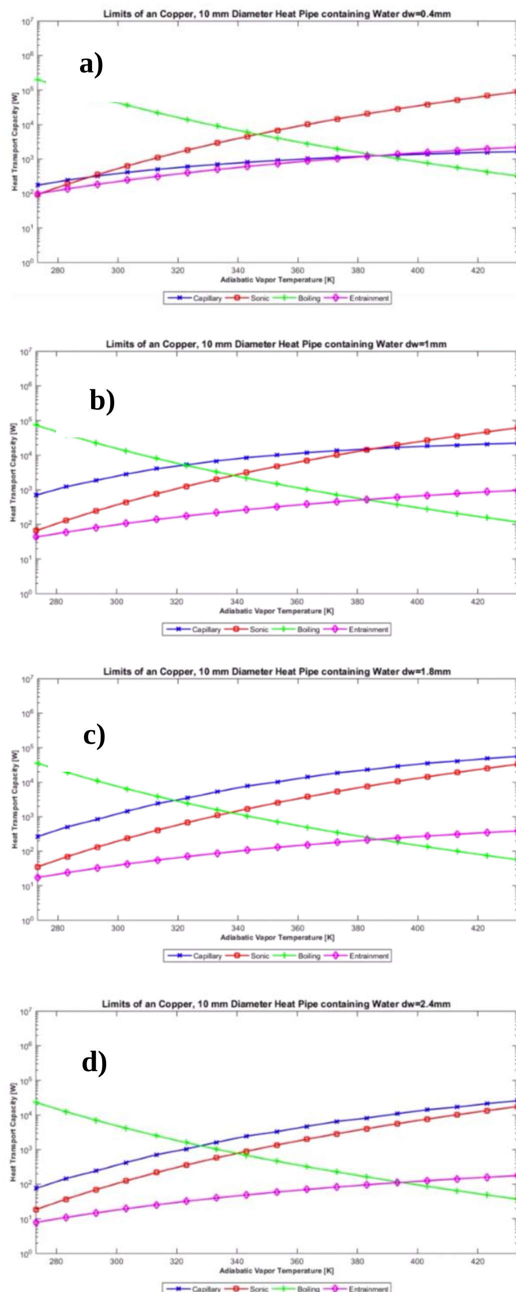
Tham số	Giá trị
Độ dày thành vỏ ống	1 mm
Bán kính mao dẫn	70 μm
Nhiệt độ phần hơi ngưng tụ	350 K
Độ xốp cấu trúc mao dẫn	0,5
Laminar flow	Re < 2300
Mach number	Ma < 0,2

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của độ dày cấu trúc mao dẫn tới các thông số tới hạn nhiệt

Cấu trúc mao dẫn là một trong những yếu tố quan trọng trong cấu trúc ống tản nhiệt. Nó là môi trường để chất lỏng làm việc có thể quay trở lại từ vùng ngưng tụ quay trở lại vùng bay hơi. Các cấu trúc xốp bên trong phần mao dẫn tạo ra lực căng bề mặt chất lỏng sinh ra lực mao dẫn để giúp cho chất lỏng di chuyển trong ống. Ngoài ra, nó cũng là đường dẫn nhiệt giữa lớp trong của ống với phần hơi nóng bên trong. Vì vậy, việc tính toán kỹ lưỡng các thông số phần này là rất quan trọng đối với ống nhiệt.

Hình 4 thể hiện sự thay đổi của các đường giới hạn truyền nhiệt trong ống tản nhiệt khi nhiệt độ thay đổi từ 280 K – 420 K. Khi thay đổi độ dày cấu trúc mao dẫn từ 0,4 mm đến 2,4 mm ta có thể thấy được sự thay đổi của các đường giới hạn truyền nhiệt trong ống tản nhiệt. Cụ thể, khi tăng độ dày thì cả bốn đường giới hạn: giới hạn sôi, giới hạn mao dẫn, giới hạn cuốn, giới hạn siêu âm đều thay đổi.



Hình 4: Ảnh hưởng của độ dày cấu trúc mao dẫn tới các thông số tới hạn: tới hạn mao dẫn (đường màu lam), tới hạn siêu âm (đường màu đỏ), tới hạn sôi (đường màu xanh lục), tới hạn cuốn (đường màu hồng) khi nhiệt độ thay đổi từ 280K – 420K. Cấu trúc wick có độ dày: a) dw= 0,4 mm; b) dw= 1,0 mm; c) dw= 1,8 mm; d) dw= 2,4 mm.

Trong Hình 4, đường màu xanh lam là đường thẳng thể hiện các thông số tới hạn mao dẫn, đường màu đỏ thể hiện đường tới hạn siêu âm, đường màu xanh lục thể hiện tới hạn sôi và đường màu hồng thể hiện tới hạn mao cuốn. Tới hạn mao dẫn của ống tăng lên khi độ dày cấu trúc tăng, còn lại đều giảm dần. Ở đây, ta chỉ cần quan tâm đến sự thay đổi của tới hạn sôi và tới hạn cuốn vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến giới hạn truyền nhiệt của ống, các giới hạn còn lại được bỏ qua. Các giá trị tới hạn này giảm dần khi ta tăng độ dày lớp mao dẫn, cho thấy trở kháng nhiệt của ống tăng lên. Tuy vậy, ta cần xem xét điều kiện giả sử được sử dụng trong tính toán là số Mach và hệ số Renoylds.

Bảng 3: Tính toán số Mach và hệ số Renoylds với độ dày mao dẫn thay đổi.

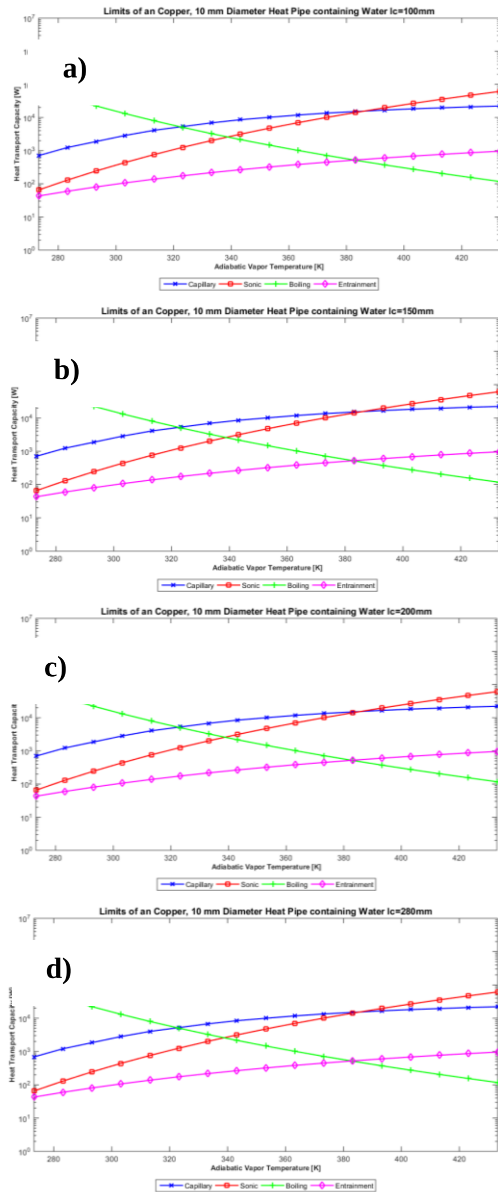
Độ dày mao dẫn (mm)	Re_v	Ma_v
0,2	2,83	2,9758 e-6
0,4	22,69	2,3987 e-5
0,6	76,78	8,1574 e-5
0,8	182,47	1,948 e-4
1,0	357,29	3,8348 e-4
1,2	618,97	6,6776 e-4
1,4	985,39	0,0011
1,6	1474,62	0,0016
1,8	2104,86	0,0023
2,0	2894,48	0,0031
2,2	3861,98	0,0043

Dựa vào tính toán, ta thấy số Mach đúng với các trường hợp đã được đưa ra. Tuy nhiên, hệ số Renoylds chỉ đúng khi độ dày lớp mao dẫn nhỏ hơn 2 mm. Ta có thể kết luận đối với ống tản nhiệt mao dẫn kim loại thiêu kết, độ dày cấu trúc mao dẫn ảnh hưởng lớn tới khả năng truyền nhiệt của ống vì nó đóng vai trò lớn trong khả năng truyền nhiệt cũng như vận chuyển chất lỏng trong ống. Khi ta tăng chiều dày cấu trúc mao dẫn cho giới hạn truyền nhiệt cao với độ dày lớp mao dẫn từ 0,2mm đến 1,8 mm.

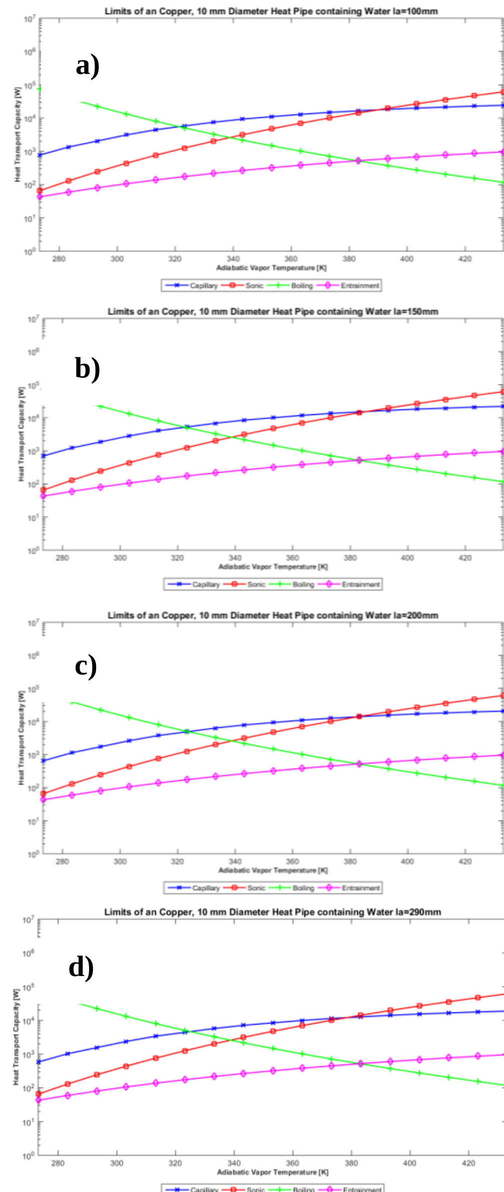
2. Ảnh hưởng chiều dài vùng ngưng tụ tới các thông số tới hạn nhiệt

Chênh lệch áp suất giữa phần ngưng tụ và phần bay hơi ảnh hưởng đến tốc độ di chuyển của hơi từ đầu này sang đầu kia. Chiều dài của ống ảnh hưởng đến tốc độ di chuyển của hơi và cần phải được xem xét khi thiết kế ống nhiệt. Chiều dài ống lớn cho khả năng truyền nhiệt lớn hơn qua vỏ ống. Ngược lại, nó cũng có thể làm thay đổi một vài thông số tới hạn của ống làm giảm giới hạn truyền nhiệt. Do đó, ta cần tính toán để đưa ra được sự ảnh hưởng giữa các thông số từ đó giúp những nhà thiết kế tiết kiệm thời gian và đạt được ống tối ưu.

Khi ta thay đổi chiều dài vùng ngưng tụ từ 100 mm đến 280 mm ta có thể thấy sự thay đổi của các thông số tới hạn như Hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng chiều dài vùng ngưng tụ tới các thông số: tới hạn mao dẫn (đường màu lam), tới hạn siêu âm (đường màu đỏ), tới hạn sôi (đường màu xanh lục), tới hạn cuốn (đường màu hồng) khi nhiệt độ thay đổi từ 280K – 420K. Chiều dài vùng ngưng tụ a) lc = 100 mm; b) lc = 150 mm; c) lc = 200 mm; d) lc = 280 mm.



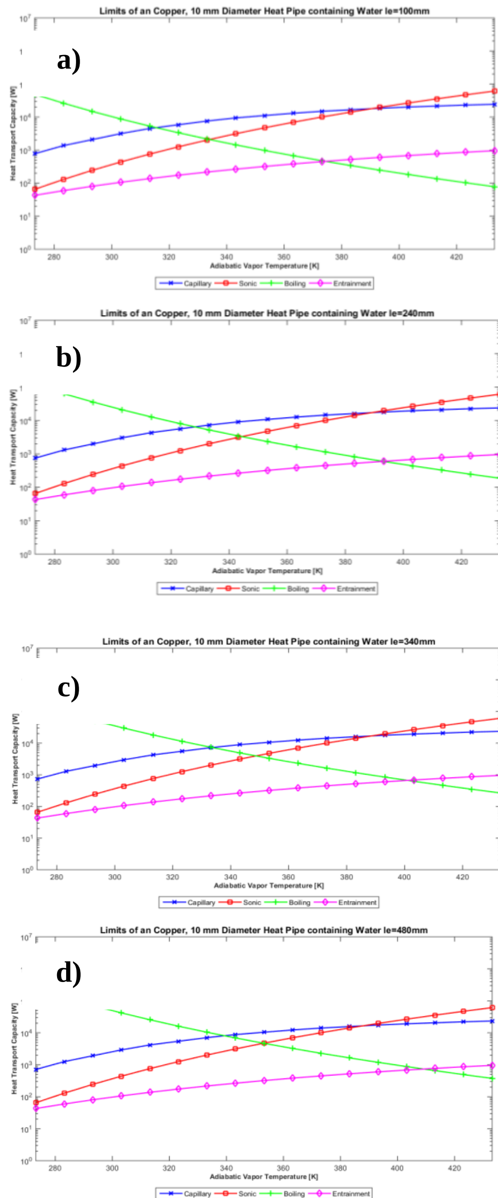
Hình 6: Ảnh hưởng chiều dài vùng đẳng nhiệt tới các thông số: tới hạn mao dẫn (đường màu lam), tới hạn siêu âm (đường màu đỏ), tới hạn sôi (đường màu xanh lục), tới hạn cuốn (đường màu hồng) khi nhiệt độ thay đổi từ 280K – 420K. Chiều dài vùng đẳng nhiệt: a) la= 100 mm; b) la = 150 mm; c) la = 200 mm; d) la = 290 mm.

Sự thay đổi của các đường giới hạn hoạt động đối với ống tản nhiệt là không đáng kể. Khi chiều dài vùng bay hơi tăng lên, giới hạn mao dẫn giảm xuống. Tuy nhiên, sự thay đổi là rất nhỏ và không làm ảnh hưởng đến khả năng truyền nhiệt của ống. Ngoài ra, với các giá trị chiều dài của vùng ngưng tụ đều thoả mãn giả sử của bài toán (đối với số Ma và hệ số Re).

3. Ảnh hưởng chiều dài vùng đẳng nhiệt tới các thông số tới hạn nhiệt

Khi ta thay đổi chiều dài vùng đẳng nhiệt từ 100 mm đến 290 mm ta có thể thấy sự thay đổi của các thông số tới hạn như *Hình 6*. Khi chiều dài vùng đẳng nhiệt tăng lên, giới hạn mao dẫn giảm xuống trong khi giá trị các đường giới hạn khác được giữ nguyên. Tuy nhiên, sự thay đổi này không làm ảnh hưởng đến khả năng truyền nhiệt của ống. Ngoài ra, với các giá trị chiều dài của

vùng ngưng tụ đều thoả mãn giả sử của bài toán (đối với số Ma và hệ số Re).



Hình 7: Ảnh hưởng chiều dài vùng bay hơi tới các thông số: tới hạn mao dẫn (đường màu lam), tới hạn siêu âm (đường màu đỏ), tới hạn sôi (đường màu xanh lục), tới hạn cuốn (đường màu hồng) khi nhiệt độ thay đổi từ 280K – 420K. Chiều dài vùng bay hơi: a) l_e= 100 mm; b) l_e = 240 mm; c) l_e = 340 mm; d) l_e = 480 mm.

4. Ảnh hưởng chiều dài vùng bay hơi tới các thông số tới hạn nhiệt

Chiều dài vùng bay hơi tăng từ 100 mm đến 480 mm ta có thể thấy sự thay đổi của các thông số tới hạn như *Hình 7*. Quan sát hình ta có thể thấy được giới hạn cuốn (đường màu hồng) là giới hạn truyền nhiệt chi phối hầu hết phạm vi nhiệt độ hoạt động. Ở nhiệt độ cao hơn, giới hạn sôi (đường xanh lục) ảnh hưởng đến giới hạn truyền nhiệt. Khi tăng chiều dài vùng bay hơi, giới hạn mao dẫn và giới hạn sôi thay đổi, giới hạn mao dẫn giảm dần và giới hạn sôi tăng. Giới hạn sôi ảnh hưởng đến khả năng truyền nhiệt của ống mao dẫn. Khi giới hạn sôi tăng lên ta thấy được giới hạn truyền nhiệt của ống tăng lên, đồng nghĩa với trở kháng nhiệt của ống giảm xuống. Ngoài ra, với các giá trị chiều dài của vùng ngưng tụ đều thoả mãn giả sử của bài toán (đối với số Ma và hệ số Re).

KẾT LUẬN

Các giới hạn truyền nhiệt đã được tính toán khi thay đổi lần lượt các thông số của ống nhiệt heatpipe. Giới hạn truyền nhiệt của ống tối ưu cho độ dày cấu trúc mao dẫn từ 0,2 mm – 1,8 mm. Khi thay đổi chiều dài vùng ngưng tụ và chiều dài vùng truyền nhiệt, giới hạn truyền nhiệt của ống không bị ảnh hưởng nhiều. Kết quả tính toán chỉ ra rằng chiều dài vùng bay hơi tăng từ 10 cm đến 29 cm thì giới hạn truyền nhiệt của ống tăng. Sự truyền nhiệt qua lớp vỏ ống được chỉ ra là không đáng kể, dựa vào chênh lệch hệ số trở kháng nhiệt khi có tính đến sự truyền nhiệt ra cấu trúc vỏ ống.

Mô hình tính toán này là hữu ích cho việc thiết kế và đánh giá các bộ tản nhiệt HP cho ứng dụng tản nhiệt công suất cao. Những kết quả và nghiên cứu của đề tài là tài liệu tham khảo giúp cho các nhà thiết kế dễ dàng hơn trong việc dự đoán cũng như tối ưu hoá thiết kế cả về hiệu suất lẫn kích thước của các linh kiện tản nhiệt.

Lời cảm ơn

Công trình này được thực hiện với sự hỗ trợ về kinh phí của đề tài KC.02.17/16-20.

Tài liệu tham khảo

1. C. C. Silverstein, Design and Technology of Heat Pipes for Cooling and Heat Exchange, Washington: Taylor & Francis, 1992.
2. G. Peterson, An Introduction to Heat Pipes, New York: John Wiley & Sons, 1994.
3. P. D. Dunn and D. Reay, Heat Pipes 3rd ed., New York: Pergamon, 1982.
4. H. Ma, Oscillating Heat Pipes, New York: Springer, 2015.
5. G. Peterson, "Heat Pipes," in *Handbook of Heat Transfer*, United States of America, McGraw-Hill, 1998, pp. 12.1-12.20.

GIỚI THIỆU VỀ TRƯỜNG ĐẠI HỌC QUY NHƠN



Trường Đại học Quy Nhơn (QNU), tiền thân là cơ sở Đại học Sư phạm Quy Nhơn được thành lập năm 1977 theo Quyết định số 1842/QĐ ngày 21/12/1977 của Bộ trưởng Bộ Giáo dục. Ngày 13/7/1981, Hội đồng Bộ trưởng đã ra Quyết định số 02/HĐBT thành lập Trường Đại học Sư phạm Quy Nhơn trực thuộc Bộ Giáo dục, có nhiệm vụ đào tạo và bồi dưỡng giáo viên các trường phổ thông trung học. Ngày 30/10/2003, Trường Đại học Sư phạm Quy Nhơn được Thủ tướng Chính phủ ký Quyết định số 221/2003/QĐ-TTg đổi tên thành Trường Đại học Quy Nhơn, có nhiệm vụ: đào tạo giáo viên trình độ đại học và từng bước mở thêm các ngành nghề đào tạo phù hợp với khả năng của trường và nhu cầu nhân lực xã hội; nghiên cứu khoa học phục vụ phát triển kinh tế - xã hội.

Trải qua hơn 40 năm xây dựng và phát triển, Trường Đại học Quy Nhơn đã có nhiều đóng góp to lớn trong việc đào tạo, cung ứng nguồn nhân lực trình độ cao trong các lĩnh vực giáo dục, khoa học, kỹ thuật và công nghệ, kinh tế; góp phần to lớn vào sự nghiệp giáo dục và đào tạo, phát triển kinh tế - xã hội cũng như nâng cao dân trí của khu vực và cả nước. Đã có hơn 80.000 cử nhân, kỹ sư; 2000 thạc sĩ, tiến sĩ tốt nghiệp từ Trường Đại học Quy Nhơn. Riêng trong đào tạo sư phạm, Nhà trường đã cung cấp khoảng 70% nhân lực các cấp, nhất là giáo viên trung học phổ thông cho ngành giáo dục các tỉnh Nam Trung Bộ và Tây Nguyên, nhiều người trong số đó hiện đang giữ các cương vị lãnh đạo, quản lý, nhà chuyên môn chủ chốt ở các Sở Giáo dục và Đào tạo và nhiều trường phổ thông.

Hiện nay, Trường Đại học Quy Nhơn là cơ sở đào tạo đại học đa ngành, đa lĩnh vực, gồm các ngành sư phạm, khoa học tự nhiên, khoa học xã hội và nhân văn, kinh tế, kỹ thuật và công nghệ, trong đó ngành sư phạm là thế mạnh của Trường. Trường hiện đào tạo 39 ngành đại học hệ chính quy với quy mô 15.000 sinh viên, hệ không chính quy khoảng 8.000 sinh viên; trong đó có 13 ngành sư phạm, 15 ngành khoa học tự nhiên và xã hội, 4 ngành kinh tế, 6 ngành kỹ thuật; đào tạo 17 chuyên ngành trình độ thạc sĩ và 3 chuyên ngành trình độ tiến sĩ với quy mô hơn 800 học viên cao học và nghiên cứu sinh. Bên cạnh đó là nhiệm vụ nghiên cứu khoa học và triển khai áp dụng tiến bộ khoa học công nghệ phục vụ giáo dục, đào tạo và phát triển kinh tế - xã hội.

Trong bối cảnh cuộc cách mạng công nghiệp 4.0 và xu thế toàn cầu hóa, hội nhập quốc tế; cùng với yêu cầu phát triển kinh tế - xã hội, đổi mới giáo dục và xu thế tự chủ

đại học; việc hoạch định, điều chỉnh, bổ sung cho một kế hoạch chiến lược phát triển của Trường Đại học Quy Nhơn phù hợp thực tiễn và xu thế phát triển là yêu cầu cấp thiết.

Sứ mệnh

Trường Đại học Quy Nhơn là cơ sở giáo dục đại học đa ngành, đa lĩnh vực có sứ mệnh đào tạo, phát triển nguồn nhân lực chất lượng cao; bồi dưỡng nhân tài; nghiên cứu khoa học, truyền bá tri thức và chuyển giao công nghệ; phục vụ hiệu quả sự phát triển bền vững của đất nước, đặc biệt đối với khu vực Nam Trung Bộ - Tây Nguyên; góp phần thúc đẩy tiến bộ xã hội.

Tầm nhìn

Đến năm 2030, Trường Đại học Quy Nhơn sẽ trở thành trường đại học đa ngành, đa lĩnh vực, định hướng ứng dụng có uy tín cao, có đẳng cấp quốc gia vững chắc và vị trí nhất định trong khu vực Đông Nam Á, được kiểm định quốc tế, có quan hệ đào tạo và nghiên cứu rộng rãi với các trường đại học trong nước, trong khu vực Đông Nam Á và quốc tế; đáp ứng nhu cầu thị trường lao động chất lượng cao về các lĩnh vực khoa học tự nhiên, khoa học kỹ thuật, khoa học xã hội – nhân văn, giáo dục và công nghệ; là cơ sở nghiên cứu, tư vấn, cung cấp dịch vụ khoa học – công nghệ hàng đầu của khu vực Nam Trung Bộ và của đất nước; đủ sức cạnh tranh và khả năng hợp tác trong hệ thống Đại học Việt Nam và khu vực với tín nhiệm xã hội cao trên cơ sở chuẩn hóa và chủ động hội nhập quốc tế.

Là một trường đại học có uy tín, định hướng ứng dụng và đa ngành, Trường Đại học Quy Nhơn coi việc phát triển nghiên cứu là một trong những nhiệm vụ chính. Do đó, trong giai đoạn 2016 - 2020, tầm nhìn 2030, QNU đã đề xuất chính sách nghiên cứu như sau:

- Ưu tiên phát triển các lĩnh vực nghiên cứu cơ bản bao gồm Toán học, Vật lý và Hóa học. Bằng cách đó, chính sách của Trường là xây dựng các tổ chức và trung tâm cho nghiên cứu và ứng dụng trực thuộc Trường;

- Thiết kế và triển khai các dự án nghiên cứu liên ngành cấp quốc gia, cấp bộ, cấp tỉnh, phát huy vai trò của các trung tâm nghiên cứu và công nghệ cũng như tập trung vào các lĩnh vực mới nổi về thích ứng biến đổi khí hậu, năng lượng tái tạo và bảo vệ môi trường, phát triển bền vững của kinh tế trên biển, công nghệ thông tin, khoa học xã hội và nhân văn;

- Khuyến khích hợp tác nghiên cứu với các trường đại học khác ở Việt Nam và

các nước phát triển thông qua mạng lưới cựu sinh viên tốt nghiệp từ các khu vực khác nhau, bao gồm Ủy ban châu Âu, Úc, Mỹ và Châu Á Thái Bình Dương. Thu hút các nhà khoa học, nhà nghiên cứu và chuyên gia Việt Nam và liên quốc gia đến từ khắp nơi trên thế giới đến thăm và làm việc với các nhân viên của QNU.

- Xây dựng và củng cố mối quan hệ song phương và đa phương giữa Trường và các ngành (tức là, các nhóm và doanh nghiệp) trong nghiên cứu, phát triển và chuyển giao công nghệ. Mục tiêu là thu hút các khoản tài trợ nghiên cứu và tài trợ đầu tư từ các ngành công nghiệp để cải thiện chất lượng giáo dục và đào tạo, do đó đáp ứng nhu cầu thực tế của các doanh nghiệp.

QUỸ NGHIÊN CỨU

Hiện tại, tài trợ nghiên cứu được phê duyệt cho các nhân viên của QNU, chủ yếu là từ các nguồn sau:

- Tài trợ nghiên cứu của chính phủ:

Mục tiêu của chương trình là hướng tới việc tạo ra một môi trường nghiên cứu thuận lợi, đáp ứng các tiêu chuẩn quốc tế nhằm nâng cao năng lực khoa học và công nghệ quốc gia, bao gồm cả việc chứng minh chất lượng nghiên cứu và phát triển nguồn nhân lực chất lượng cao trong KH & CN. QNU đang tận dụng các chương trình thuộc Nghiên cứu của Chính phủ như sau:

• Chương trình nghiên cứu khoa học và công nghệ quốc gia - KC (Bộ Khoa học và Công nghệ - MOST): 02 dự án;

• Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia - NAFOSTED (Bộ Khoa học và Công nghệ - MOST): 27 dự án;

• Tài trợ nghiên cứu cấp Bộ cho khoa học và công nghệ (Bộ Giáo dục và Đào tạo): 18 dự án;

• Tài trợ nghiên cứu cấp tỉnh cho khoa học và công nghệ (Ủy ban nhân dân tỉnh Bình Định): 07 dự án;

- Tài trợ nghiên cứu quốc tế:

QNU đã nhận được tài trợ cho các dự án nghiên cứu từ các tổ chức quốc tế như Ủy ban Châu Âu (tức là TEAM, SI), VLIR-UOS (tức là MOMA), Viện Hàn lâm Khoa học Thế giới (TWAS), Viện Khoa học Hàn Quốc và Công nghệ (KIST), FHI360 (Hoa Kỳ), v.v. Nhờ vào điều này, uy tín của Trường được nâng cao trong khu vực và thế giới.

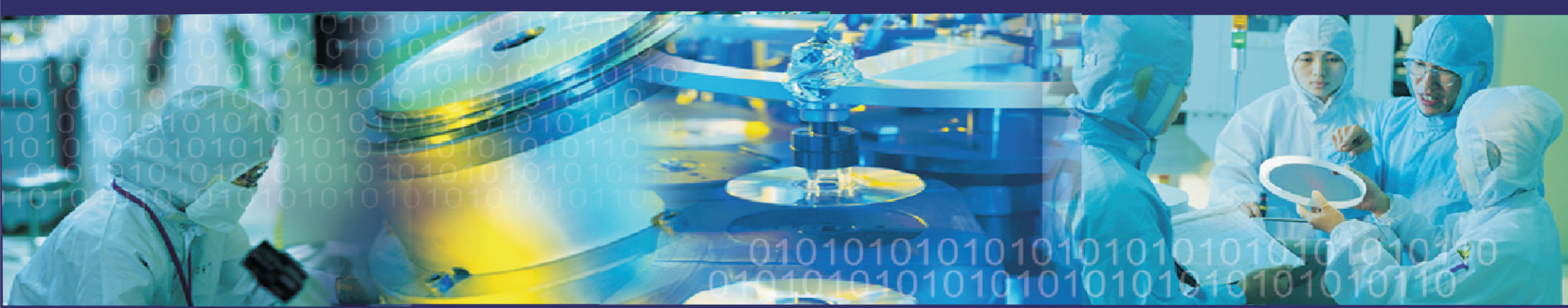
- Tài trợ nghiên cứu công nghiệp:

Tài trợ cung cấp hỗ trợ phi lợi nhuận để khuyến khích phát triển khoa học và công nghệ tại Việt Nam nhằm kết nối các nhà nghiên cứu của QNU với các doanh nghiệp, xây dựng các dự án nghiên cứu và giải pháp công nghệ để mang lại lợi ích thiết thực cho cộng đồng và cung cấp điều kiện tối đa cho các nhà khoa học để thúc đẩy khả năng nghiên cứu và đổi mới. Quỹ đổi mới Vingroup (VINIF), TMA Solutions, FPT software là những ví dụ điển hình cho sự hợp tác giữa Trường và ngành.

Công trình nghiên cứu khoa học của Trường đã giải quyết được nhu cầu nâng cao chất lượng đào tạo toàn diện, đáp ứng yêu cầu xã hội. Trong 5 năm qua, QNU đã có những bước tiến lớn cả về số lượng và chất lượng với hơn 348 ấn phẩm quốc tế và 540 ấn phẩm quốc gia. Trong năm học 2018 - 2019 vừa qua, số lượng nghiên cứu khoa học chất lượng cao trong đó kết quả được công bố trên các tạp chí quốc tế về Chỉ số khoa học (ISI) / SCOPUS của QNU là 78, đứng ở vị trí thứ 7 trong danh sách 28 Viện và Trường Đại học Việt Nam. Đặc biệt, GS. TS. Nguyễn Sum từ Khoa Toán của Trường đã được Tạp chí Nhà khoa học Châu Á trao tặng giải thưởng Tạ Quang Bửu và là một trong hai học giả của Việt Nam trong danh sách 100 nhà khoa học châu Á hàng đầu 2018 của Tạp chí Khoa học Châu Á.

Hướng tới tự chủ đại học, hợp tác quốc tế đã được xác định là hướng đi chính của chiến lược QNU. Trong bối cảnh này, Phòng Khoa học Công nghệ và Hợp tác Quốc tế, với 8 nhân viên được tuyển dụng làm nhân viên thường trực, đóng một vai trò quan trọng để thúc đẩy quốc tế hóa trường đại học, tăng năng lực quản lý, nghiên cứu và chất lượng giảng viên, chuyển giao công nghệ, góp phần nâng cao chất lượng đào tạo và củng cố Trường trong thời kỳ hội nhập. Trong những năm gần đây, QNU đã thiết lập quan hệ đối tác toàn diện với các đối tác trong Ủy ban Châu Âu, Châu Á Thái Bình Dương và Hoa Kỳ trong việc xây dựng và áp dụng cho các dự án nghiên cứu ngắn, trung và dài hạn.

Your Competent Solution in Vacuum Technology



Flat Panel Display/Semiconductor/Optic



Thermal





OLED Cluster



ALD



PEALD



CIGS
Selenization system



E-beam

SYSKEY
SYSKEY TECHNOLOGY
www.syskey.com.tw

Thiết bị quang phổ FT-IR Spectrum Two



- Máy quang phổ FT-IR Spectrum Two được sản xuất theo những tiêu chuẩn cao nhất của ISO-9001. Thiết kế với hiệu năng vượt trội, chống ẩm, yêu cầu bảo trì tối thiểu.
- Thiết kế nhỏ gọn, vững chắc và có thể tính di động cao với chức năng kết nối mạng không dây và điều khiển bằng máy tính xách tay.
- Cho phép lựa chọn các gói phần mềm, phần cứng phù hợp với nhiều ứng dụng khác nhau: Tổng hợp hữu cơ, Polyme; Vật liệu

LAMBDA UV/Vis/NIR Hiệu năng cao



- Khoảng bước sóng: 175 – 3300nm
- Nhiều phụ kiện cho các phép đo truyền qua, phản xạ, quả cầu tích phân,..
- Hiệu năng và độ linh hoạt vô song.
- Cho phép sử dụng nhiều đầu dò trên máy.
- Đáp ứng nhiều ứng dụng, từ các vật liệu quang đến các nghiên cứu vật liệu nano hiện đại nhất như: Tấm pin mặt trời, kính thông minh, chất bán dẫn, mỹ phẩm

Thiết bị quang phổ FT-IR Frontier



- Nhiều model cho thiết bị cận hồng ngoại, hồng ngoại trung và hồng ngoại xa.
- Nhiều kỹ thuật có thể được sử dụng chỉ bằng một nút bấm với khả năng thay đổi khoảng phổ tự động.
- Có thể được nâng cấp theo yêu cầu phân tích và mục tiêu nghiên cứu.
- Nhiều phụ kiện dạng "plug and go" và gói phần mềm đảm bảo giải pháp tốt nhất cho dải rộng các ứng dụng: Tổng hợp hữu cơ, Polyme Vật liệu

Hệ thống kính hiển vi kết nối phổ hồng ngoại Spotlight 150i/Spotlight 200i



- Dải bước sóng: 350-8300 cm^{-1}
- Hệ thống kính hiển vi kết nối phổ hồng ngoại mới Spotlight™ IR chuyên biệt hóa cho vật liệu, dược phẩm, nghiên cứu, pháp y, y sinh và vật liệu sinh học.
- Phân tích nhanh, độ phân giải và tỷ lệ tín hiện trên nhiễu rất cao.
- Thiết bị tối ưu cho các nghiên cứu về vi nhựa

Máy đo nhiệt lượng quét vi sai DSC 8000/8500



- Mục đích sử dụng: để nghiên cứu sự chuyển pha như: điểm chảy, thủy tinh hóa, hoặc phân hủy tỏa nhiệt.
- Phần mềm có các chức năng: nghiên cứu động học đẳng nhiệt, quét động học, nhiệt đặc trưng…
- DSC 4000 và DSC 6000 với thiết kế lò đơn. DSC 8000 thiết kế lò đôi cho độ nhạy và độ đúng cao hơn.
- Công nghệ HyperDSC thế hệ thứ 2 cho kết quả nhanh hơn bao giờ hết.
- Khoảng nhiệt độ: -180 đến 750^{0}C

Máy phân tích nhiệt trọng lượng TGA 8000



- Ứng dụng: Nghiên cứu quá trình phân hủy nhiệt, Phân tích thành phần, hàm lượng dầu/nhựa,..
- Khoảng nhiệt độ làm việc : -20-1200^{o}C
- Môi trường khí trong lò :
Có thể dùng tĩnh hoặc động với các loại khí như N2, Ar, He, không khí, Ôxy…
- Công nghệ ghép nối hiện đại hoạt động tuyệt vời với FTIR, MS, GC/MS và các hệ thống khác.

Hệ phân tích nhiệt (TG) kết nối với hồng ngoại (IR) và sắc ký khí khối phổ (GC/MS)



- Hệ phân tích nhiệt kết nối với hồng ngoại sắc ký khí khối phổ là một hệ thống thiết bị có tính năng vô cùng nổi trội. Hệ thống này cho phép nghiên cứu vật liệu ở tầm hiểu biết sâu hơn. Vật liệu được gia nhiệt trên thiết bị phân tích nhiệt, sản phẩm của quá trình phân hủy lập tức được chuyển qua thiết bị hồng ngoại để nghiên cứu về cấu trúc và khối lượng phân tử.
- Hệ thống này còn được sử dụng rộng rãi trong Kỹ nghệ đảo ngược (Reverse engineering)
- Các thiết bị trong hệ có thể sử dụng khi kết nối hoặc riêng lẻ, đa dạng hóa về ứng dụng

Hệ quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS



- Ứng dụng: xác định nồng độ kim loại bằng phương pháp phá hủy mẫu.
- Công nghệ truyền quang bằng sợi quang học mới nhất chỉ có ở PerkinElmer tạo ra hệ quang học bao quát toàn phần, giúp tăng cường thông lượng quang nhằm mang đến giới hạn phát hiện tốt nhất có thể. - Với thiết kế linh hoạt, có thể tùy chọn model ngọn lửa, lò graphite hoặc kết hợp cả hai trên cùng một thân máy.
- Mỗi thiết bị có thể trang bị tháp 8 đèn tương thích với đèn cathode rỗng Lumina **(HCL)** và đèn phóng điện không cực **(EDL)** của PerkinElmer mang đến độ nhạy và tuổi thọ đèn cao.

Máy đo độ cứng siêu nano, nano và micro



- Xác định độ cứng, độ lún, độ sâu, đo lực và mô đun đàn hồi ở các cấp độ siêu nano, nano và micro
- Các vật liệu tiên tiến như nano, xử bề mặt siêu chính xác, lớp phủ có tính chất chịu lực và chịu nhiệt nhất định
- Phù hợp các tiêu chuẩn ISO 14577 và ASTM E2546

Máy đo độ xước nano, micro & thô đại



- Xác định độ xước ở các cấp độ nano, micro và thô đại
- Các vật liệu tiên tiến như nano, xử bề mặt siêu chính xác, lớp phủ có tính chất chịu lực và chịu nhiệt nhất định
- Chế độ đo: Tăng cường liên tục, ổn định và theo bước của lực.
- Phù hợp các tiêu chuẩn ISO 20502, ASTM D7027 và ASTM C1624

Thiết bị đo độ mài mòn/ma sát TRB



- Tribometer TRB của Anton Paar là thiết bị hàng đầu cho việc đo lường ma sát, mài mòn và bôi trơn. TRB bao gồm Tribometer nhiệt độ cao (800 hoặc 1000ºC), Tribometer chân không/Tribometer chân không nhiệt độ cao và Tribometer độ ẩm tương đối.
- Phù hợp với các tiêu chuẩn ASTM G99, ASTM G133 và DIN 50324

Máy đo độ ma sát, mài mòn chân không



- Máy đo độ ma sát chân không của Anton Paar cung cấp sự kiểm soát chính xác độ chân không xuống tới 10^{-7} mbar cho việc nghiên cứu ma sát và mài mòn, ở nhiệt độ thường hoặc cao. Cho phép người sử dụng thiết lập điều kiện áp suất một cách dễ dàng và đáng tin cậy.
- Phù hợp với các tiêu chuẩn ASTM G99, ASTM G133 và DIN 50324

Kính hiển vi lực nguyên tử AFM Tosca 400



- Phù hợp cho các nhà khoa học và kiểm soát công nghiệp với một thiết bị chống rung, chống âm, tự động hoàn toàn
- Cung cấp hình ảnh 3D về bản đồ bề mặt & tất cả các tính chất vật liệu điện và cơ như ma sát, pha, độ dẫn / kháng nhiệt và điện, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, nhiệt độ nóng chảy, độ cứng, mô đun, độ bám dính, điện thế bề mặt, điện dung, từ tính, điện hóa học, và nhiều hơn nữa.

Máy phân tích động học điện tử của bề mặt chất rắn



- SurPass 3 cho phép bạn nghiên cứu tính chất bề mặt của mẫu vĩ mô và xác định điện thế Zeta tại giao diện rắn/lỏng.
- Với SurPass 3 bạn có thể đánh giá các bề mặt rắn, bột, sợi, lá, tấm dệt, vật liệu sinh học, vật liệu xốp và vật liệu với độ nhám khác nhau một cách trực tiếp mà không cần bề mặt mẫu.

Hệ thống tổng hợp hóa học công suất cao Masterwave BTR

Ứng dụng

- Tổng hợp công suất cao với thể tích bình phản ứng tới 1000 mL (PTFE vessel), thể tích sử dụng tới 750ml
- Phản ứng xúc tác kim loại; Bổ sung tuần hoàn
- Hoá học Fluorine; Chuẩn bị vật liệu nano
- Tổng hợp pha rắn; Hoá chất lỏng Ionic
- Tổng hợp Polyme; Tổng hợp Zeolithe
- Thư viện có sẵn 1000 thí nghiệm



CÔNG TY CP THIẾT BỊ SISC VIỆT NAM
CÔNG TY CP THIẾT BỊ SÀI GÒN
Tel: 024-39380045; 028-54318877
Website: www.sisc.com.vn; Email: info@sisc.com.vn

Máy đo chỉ số khúc xạ



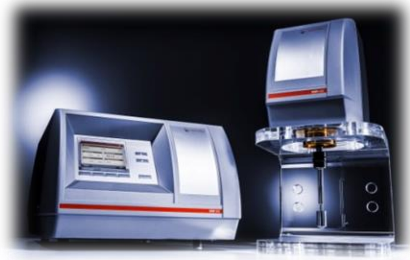
- Sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp như đường, thực phẩm, đồ uống, hóa chất, polymer, dược phẩm, y tế, nghiên cứu và giảng dạy
- Các thông số phân tích được: Chỉ số khúc xạ, Brix, nồng độ, % khối lượng, độ ẩm, ….

Máy phân tích lưu biến MCR



Ứng dụng: Nghiên cứu lưu biến
- Polymer, sơn và chất phủ bề mặt
- Hóa dầu, nhựa đường, vật liệu kết dính…
- DMTA: Tính chất cơ nhiệt động lực, cơ nhiệt động học của vật liệu.

Đầu đo lưu biến DSR 502



Máy đo lưu biến DSR 502 là một thiết bị dạng modun gồm một đầu đo di động và một bộ phận điều khiển riêng. Đầu đo có thể được gắn vào bất kì holder nào thích hợp với các ứng dụng riêng. Đầu đo được trang bị motor và công nghệ đệm khí độc đáo của dòng MCR.

Máy phân tích lưu biến và độ nhớt của thủy tinh ở nhiệt độ cao FRS 1800



- FRS 1800 (hệ lưu biến trong lò nung 1800) là sự kết hợp một máy lưu biến và một lò nung mẫu thí nghiệm để đo độ nhớt và lưu biến của các mẫu nóng chảy ở nhiệt độ tới 1800ºC.
- Ứng dụng: Nghiên cứu kim loại nóng chảy, thủy tinh nóng chảy, ceramic, dung nham…

Phổ Raman



- Cora, dòng thiết bị đo phổ Raman từ Anton Paar, được thiết kế để kiểm soát nhanh chất lượng, nhận dạng, các phép đo định tính và bán định lượng. Sản phẩm đã được dùng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp khác nhau, từ dược phẩm, hóa chất tới khoa học đời sống, phân tích vật liệu và nghiên cứu.

Máy phân tích tính chất hạt nano



- Litesizer 500 phân tích hạt kích thước nano, micro trong các mẫu dạng dung dịch, sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực: Vật liệu, hóa chất, dược phẩm, polymer, điện tử, môi trường, thực phẩm,..
- Xác định kích thước hạt, điện thế Zeta, khối lượng phân tử và độ truyền qua.

Hệ thống phá hủy mẫu bằng vi sóng Multiwave PRO



- Phá hủy hầu hết các loại mẫu vơ cơ, hữu cơ, mẫu môi trường, đất, đá, quặng, hợp kim, kim loại, nhựa, mẫu sinh học để chuẩn bị mẫu cho phân tích siêu vết trên AAS, ICP, GC, HPLC

Máy đo tỷ trọng & nồng độ chất lỏng và chất khí DMA 5000 M



- Sử dụng trong nhiều lĩnh vực như công nghiệp hóa chất, đồ uống, thực phẩm, hóa dầu, hóa chất, dược phẩm, công nghiệp sản xuất đường…
- Xác định nồng độ và tỷ trọng của hỗn hợp dung dịch 2-3 thành phần

Máy phân tích nhiệt TORC 5000



- Xác định hệ số giãn nở nhiệt và giám sát quá trình chuyển pha và thủy tinh hóa.
- Các trạng thái phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian của mẫu.
- Nhiệt độ biến tính protein
- Động học phản ứng trong suốt quá trình xử lý

DẪN ĐẦU VỀ CÔNG NGHỆ

PHỔ NHIỄU XẠ TIA X



Ứng dụng:

- Phân tích định tính, định lượng pha tinh thể
- Phân tích kích thước tinh thể và tỷ lệ phần trăm tinh thể
- Phân tích ứng suất vật liệu
- Phân tích bề dày phim, tỷ trọng
- Phân tích kích thước hạt
- Nghiên cứu cấu trúc nano
- Phân tích lập bản đồ bề mặt vật liệu

Công Nghệ:

- Nhiễu xạ cho mẫu bột
- Nhiễu xạ cho mẫu màng mỏng, film
- Phân tích Rietveld
- Nhiễu xạ tia X kết hợp phân tích sự thay đổi cấu trúc ở nhiệt độ thấp & cao
- Phân tích nhiễu xạ hẹp: SAXS, USAXS, GISAXS
- Nhiễu xạ đơn tinh thể
- Phân tích phản xạ tia X (XRR)



PHỔ HUỲNH QUANG TIA X



Ứng dụng:

- Phân tích thành phần khoáng sản và thành phẩm…
- Phân tích bề dày lớp phủ, mạ
- Phân tích lưu huỳnh, photpho và thành phần kim loại trong các sản phẩm dầu mỏ
- Phân tích thành phần kim loại độc hại theo tiêu chuẩn RoHS
- Phân tích thành phần trong ngành sản xuất kim loại, hợp kim

Công Nghệ:

- Phổ huỳnh quang tia X tán xạ năng lượng EDXRF
- Phổ huỳnh quang tia X tán xạ bước sóng tuần tự WDXRF
- Phổ huỳnh quang tia X tán xạ bước sóng đa kênh đồng thời WDXRF



CÔNG TY CP THIẾT BỊ SISC VIỆT NAM
CÔNG TY CP THIẾT BỊ SÀI GÒN
Tel: 024-39380045; 028-54318877
Website: www.sisc.com.vn; Email: info@sisc.com.vn

DBM
Your bridge to innovation

CÔNG TY TNHH TM - DV ĐỈNH BẠCH MÃ
70 Đường Số 43, Phường Tân Quy, Quận 7, Tp. Hồ Chí Minh
ĐT: **(84) 28 3775 5651/52/53/54** - Fax: **(84) 28 3775 5655**
Email: **info@dbm.com.vn**
Website: **http://www.dbm.com.vn** | **http://www.dbmstore.net**

Giới thiệu

Công ty DBM thành lập năm 2002, hoạt động trong lĩnh vực cung cấp các giải pháp về thiết bị đo lường - thử nghiệm và cơ điện tử.
Là nhà phân phối của nhiều thương hiệu nổi tiếng trên thế giới cùng với kinh nghiệm hơn 15 năm hoạt động trong tư vấn thiết bị và hỗ trợ các giải pháp kỹ thuật bằng phần cứng và phần mềm, DBM có thể đem đến khách hàng phương án tối ưu nhất về giải pháp và thiết bị.
Với tiêu chí luôn cập nhật các sản phẩm & xu hướng công nghệ hàng đầu nhằm giúp khách hàng tiết kiệm thời gian và kinh phí trong quá trình nghiên cứu, tạo mẫu thử và sản xuất sản phẩm ra thị trường, DBM là cầu nối liên kết giữa các hãng danh tiếng ở các nước phát triển với các viện, trung tâm ứng dụng, các trường đại học kỹ thuật và nhà máy sản xuất trong nước bằng các sản phẩm mang hàm lượng công nghệ cao nhất.
Bên cạnh các sản phẩm kỹ thuật cao cấp, DBM đã và đang hướng đến cung cấp cho khách hàng các giải pháp tích hợp hệ thống trong thu thập dữ liệu, đo kiểm và tự động hóa trên nền tảng máy tính bằng phần mềm lập trình đồ họa LabVIEW.

Sản phẩm & Dịch vụ

- Phần cứng và phần mềm đo lường và tự động hóa cao cấp của hãng **National Instruments** (www.ni.com): cho phép thiết lập các hệ thống đo lường, thu thập dữ liệu tự động, các mạng điều khiển công nghiệp từ đơn giản (PPI/MPI) đến phức tạp như SCADA, DSC… bằng phần cứng và phần mềm lập trình đồ họa LabVIEW với khả năng tương tác với PLC, PAC
- Thiết bị dò tìm rò rỉ khí, thiết bị đo – kiểm chân không, thiết bị dò tìm và giám sát hóa chất trong môi trường… từ hãng **INFICON** (www.inficon.com): sử dụng trong công nghiệp sản xuất ô tô, sản xuất thiết bị điện lạnh, công nghiệp bán dẫn, sản xuất thiết bị quang học, phủ mạ chân không…
- Robot thông minh của hãng **TECHMAN (**www.tm-robot.com) chuyên dùng trong giáo dục và các ngành công nghiệp như: sx-lr linh kiện điện tử, sản xuất bán dẫn, đóng gói, dược phẩm …
- Thiết bị đo lường, hiệu chỉnh và cảm biến cao cấp chuyên dùng của hãng **BURSTER** (www.burster.com)
- Thiết bị chuyên dùng cho giảng dạy đến từ các hãng **TECQUIPMENT** (www.tecquipment.com/)và hãng **EMONA** (www.emona-tims.com/)
- Phần cứng và phần mềm của hãng **AUTEM** (www.autem.de): phân tích, kiểm tra chuẩn đoán lỗi trên PLC và mạng Profibus, hộp đen (Blackbox) cho PLC.
- Tích hợp các hệ thống thu thập dữ liệu và tự động hóa cho các mục đích cụ thể theo yêu cầu của khách hàng

Khách hàng tiêu biểu

Công ty trong nước : Vinfast, FPT, Vinamilk, PTSC, PV Gas, Cụm cảng Hàng không Miền Nam, Cảng Chân Mây…

Công ty có vốn nước ngoài : Samsung, Aqua, Midea, Panasonic, Sharp, Jabil, Kefico, CJ, Colgate Pamolive, Hoalam – Kymco, Daiwa Plastic, Estec Vina, Robert Bosch , Taihan-Sacom, tập đoàn Dầu khí Hàn Quốc (KNOC), Scancom …

Trường Đại học: Đại học Việt Đức, Đại học Công nghiệp TP.HCM, Đại Học Sư Phạm Kỹ Thuật TP. HCM, Đại học Bách Khoa TP. HCM, Đại Học Cần Thơ, Đại Học Nha Trang, Đại học Trà Vinh, Đại Học Đồng Tháp, Cao đẳng Kỹ thuật Cao Thắng, Cao Đẳng KT-KT Kiên Giang…

Viện nghiên cứu: Viên Khoa Học Ứng Dụng Nha Trang, Viện hạt nhân Đà Lạt, Phân viện VIELINA TP. HCM…

Quân đội: Sỹ Quan Không Quân, Nhà máy A42…

Thông tin liên hệ:

Công ty TNHH Thương Mại – Dịch Vụ Đỉnh Bạch Mã

Địa chỉ: Tầng 2 Tòa nhà Vietbuild, Số 70 Đường 43, Phường Tân Quy, Quận 7, Tp. Hồ Chí Minh

Điện thoại: (84 8) 3775 5651 ~ 3775 5654 (04 số)

Email: info@dbm.com.vn

Website: www.dbm.com.vn / www.dbmstore.net

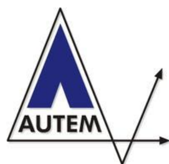
CÁC THƯƠNG HIỆU ĐỘC QUYỀN















PHÂN PHỐI CÁC THƯƠNG HIỆU





















































mks

GOLD LITE

The World's Premier Source of Photonics Technology

ILX Lightwave — A Newport Company
Spectra-Physics. — A Newport Company
New Focus — A Newport Company
esi — A Newport Company
ORIEL INSTRUMENTS — A Newport Company
Newport — Experience | Solutions
Ophir — A Newport Company

Opto-Mechanics

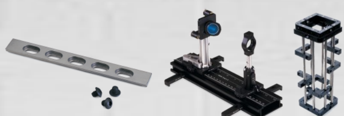
Mirror Mount



Lens Mounts

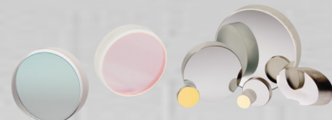


Optical Rails

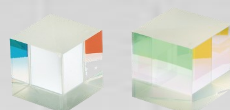


Optics

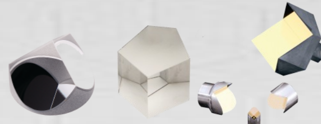
Optical Mirror



Beam Splitters

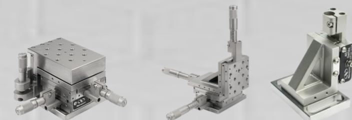


Prisms & Retroreflectors



Manual Positioners

Manual Linear Stages



Rotation and Tilt Stages



Fiber Alignment Stages



Motion Control

Motorized Linear Stages



Motorized Rotation Stages



Motorized Optical Mounts

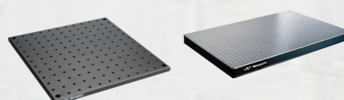


Vibration Control

Optical Table



Optical Breadboards



Vibration Isolators



Laser

Tunable Diode Lasers



Laser Diode Modules



HeNe Lasers



Contact Us

GOLD LITE REPRESENTATIVE OFFICE

5th Floor, Intracom Building, Lot C2F, Dich Vong Hau Street,Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
+84 243 7955867 +84 243 7955869

No. 92-94, Street 9A, Trung Son Residential Area, Binh Hung Ward, Binh Chanh District, HCMC, Vietnam
+84 283 9231853 +84 283 9246759

duongntt@goldlite.com.vn
+84 912 431 467
www.goldlite.com.sg



mks

GOLD LITE

The World's Premier Source of Photonics Technology

ILX Lightwave A Newport Company

Spectra-Physics A Newport Company

New Focus A Newport Company

esi A Newport Company

ORIEL INSTRUMENTS A Newport Company

Newport Experience | Solutions

Ophir A Newport Company

Optical Measurement

Optical Power &Energy Meters



Laser Power Modules

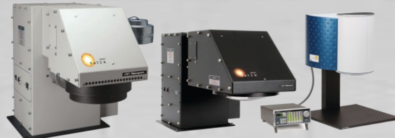


Photoreceivers



Light Source

Solar Simulators



Tunable Light Source



Illuminators



Laser Diode Control

Laser Diode Drivers



Laser Diode Controllers



Laser Diode Temperature Controllers



Fiber Optics

Polarization Components



Fiber Optic Component

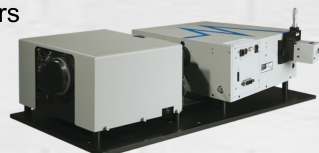


Fiber Tools and Accessories



Spectroscopy Instruments

Monochromators



Spectographs



Minispectrometers



Optical Filters

Bandpass Filters



Fluorescence Filters



Calibration Filters



Contact Us

GOLD LITE REPRESENTATIVE OFFICE

5th Floor, Intracom Building, Lot C2F, Dich Vong Hau Street,Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
+84 243 7955867 +84 243 7955869

No. 92-94, Street 9A, Trung Son Residential Area, Binh Hung Ward, Binh Chanh Dist
+84 283 9231853 +84 283 9246759

duongntt@goldlite.com.vn
+84 912 431 467
www.goldlite.com.sg



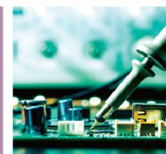


HORIBA Scientific

- Surface Characterization
- Particle Characterization
- pH/Water Quality Analysis
- Optical Components
- Elemental Analysis
- Spectroscopy Analysis





Particle Characterization

NEW



Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer

Partica LA-960V2

The system is known for the dynamic wide measurement range, excellent performance assurance and worldwide user-accepted quality.

[Size range] 0.01 µm - 5,000 µm
[Measurement duration] 1 minute from dispersion liquid filling to measurement and rinse.
[Option] Dry unit, Miniflow unit, Small volume cell, Paste cell etc.



Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer

Partica mini LA-350

The compact LA-350 can achieve high performance, with easy operation and maintenance.

[Size range] 0.1 µm - 1,000 µm
[Dimensions] 297 x 420 x 376 mm [WxDxH]
[mass] Approx. 23 kg

NEW



Nano Particle Analyzer

nanoPartica SZ-100V2

This single instrument analyzes three parameters that characterize nanoparticles: particle size, zeta potential and molecular weight.

[Size range] 0.3 nm - 10 µm
[Zeta potential] -500 - +500 mV
[Molecular weight] 1000 - 2 x 10^7 (Debye plot)

Optional Accessories for Partica LA-960V2



High concentration cell

This accessory enables high concentrated sampling. Some slurries and suspensions are already dispersed in a certain conditioned liquids, therefore less dilution is required particle size and distribution measurements.



Mini flow with ultrasonic unit (0.01- 1000 µm)

Flow type measurement with 35 mL volume of dispersion medium is possible. It is recommended when using organic solvent for dispersion medium.



Fraction cell

For minimal solvent requirements, such as ultra-trace amounts of sample and when you want to recover the whole sample after measurement. It can measure from a minimum volume of 5 mL.



Dry unit (0.1 - 5000 µm)

It can measure samples in powder state. It supports both non-dispersion measurement with free fall and forced dispersion measurement using compressed air.

NEW



Nano Particle Tracking Analyzer

ViewSizer™ 3000

The ViewSizer™ 3000* implements breakthrough improvements to particle tracking technology that include proprietary illumination and detection methods allowing cutting-edge visualization, measurement and number concentration of nanoparticles over a wide range of sizes.

[Measurement Range] 10 nm - 15 µm
[Typical Sample Volume] 350 µL - 1.25 mL
[Dimensions] 550 x 660 x 350 mm [WxDxH]
[Mass] 27 kg

Surface Characterization

GD-OES



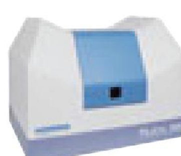
Pulsed RF Glow Discharge Optical Emission Spectrometer (GD-OES)

GD-Profiler2

Fast, simultaneous depth profile analysis of elements, including nitrogen, oxygen, hydrogen and chlorine. Perfect for corrosion studies and PVD coating process control.

[Measurement range] H (1) - U (92)
[Sputtering rate] 1 µm/min
[Detector] Standard; 15 ch, Maximum; 46 ch

Ellipsometers



Fast Automatic Ellipsometer

Auto SE

Auto SE allows full automatic analysis of thin film samples with simple push button operation.

[Spectral range] 450 - 1,000 nm
[Spot size] Automatic selection between 25 x 60 µm and 500 x 500 µm. (7 types)
[Angle range] Fixed at 70°



Fully Automated Ellipsometer

UVISEL Plus

HORIBA invented this automated spectroscopic ellipsometer that delivers the highest level of performance for nano and micro layer characterization.

[Spectral range] 190 - 920 nm (NIR extension: up to 2,100 nm)
[Spot size] 0.05 - 0.1 - 1 mm or 0.08 - 0.12 - 0.25 - 1.2 mm (pinhole)
[Angle range] 55° - 90° by step of 5° (Manual type),
45° - 90° by step of 0.01° (Auto type)

Updated : December 2018

Optical Components

Spectrometers



High Performance Compact Spectrometer

MicroHR

The MicroHR is a short focal length Czerny-Turner spectrometer that can be used as an imaging spectrograph or a scanning monochromator.

[Focal length] 140 mm
[Aperture] f/3.88
[Scanning Range] 0 - 1,500 nm mechanical range (motorized version)
[Spectral Dispersion] 5.25 nm/mm at 400 nm

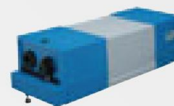


Imaging Spectrometer

iHR320/550

The iHR design provides the most reliable optical platform with the best solution for essential parameters in imaging spectrometers.

[Focal length] 320 mm (iHR320), 550 nm (iHR550)
[Aperture] f/4.1 (iHR320), f/6.4 (iHR550)
[Spectral Range] 150 - 1,500 nm (at 1,200 gr/mm grating)
[Spectral Dispersion] 2.35 nm/mm at 435 nm, 1,200 gr/mm (iHR320), 1.34 nm/mm at 435 nm, 1,200 gr/mm (iHR550)



High Resolution Spectrometer

FHR series/ M series

These large focal length spectrometers are ideal for applications when extremely low stray light levels are required, and offer a unique combination of drive speed, precision and high spectral resolution.

[Focal length] 640 mm/1,000 mm (FHR series) 1,000 mm/1,250 mm (M series)
[Aperture] f/5.4 (FHR640), f/9.0 (FHR1000) f/8.0 (1000M), f/9.0 or f/11.0 (1250M)
[Spectral Dispersion] 1.2 nm/mm (FHR640), 0.8 nm/mm (FHR1000) 0.8 nm/mm (1000M), 0.65 nm/mm (1250M)



High Sensitivity Imaging Spectrograph

Lumetta

Compact, affordable imaging spectrograph with deep-cooled scientific CCD

[Input (one of)] Free Space, SMA, FC 1/4" ferrule (0.22NA)
[Focal Length] 140 mm
[Dispersion] 30 nm/mm
[Spectral Range] 400 -1100 nm



Monograph for Far and Extreme Ultraviolet

H30-UVL

The H30-UVL is especially designed for analyzing from high EUV to UV range in high vacuum environment and can be used as a monochromator (slit-slit) or spectrograph (slit-CCD).

[Focal length] 274 mm
[Aperture] f/6.0
[Spectral range] 50 - 300 nm
[Resolution] Better than 0.2 nm
[Vacuum] 10^{-6} mbar



Modular type Photoluminescence Microspectrometer

MicOS



Perfect tool for photoluminescence, electroluminescence, and photoreflectance measurements at the microscopic level.

[Spectral range] 200 - 1,600 nm
[Spectral resolution] 0.18 nm (iHR320), 0.1 nm (iHR550) with 1,200 gr/mm grating
[Excitation Lasers] 532, 633, 785 nm (Other options on request)
[Spot size] <10 µm at 100 x objectives

Custom Spectroscopy Solutions



Modular Raman Solutions

- Probe Raman
- THz or Low Frequency Raman
- Immersion Raman
- Polarization Raman
- Confocal Raman
- OEM Raman



Flexible Photoluminescence (PL) Systems

- Steady-state and time resolved PL
- Macro and Micro PL
- Low temperature PL
- PL wafer mapper
- Modular Fluorescence Systems

Multi-channel detectors



Scientific cameras, and detectors offer high sensitivity, low noise and a range from UV-Vis-NIR available in CCD, CMOS, InGaAs.

[Chip] CCD (Scientific Grade 1), InGaAs, ext.InGaAs

Thermoelectric Cooled Type Detector

Syncerity Scientific Cameras

[Cooling temp] TE-cooled -60
[Dark current] -60 <0.0052e-/pixel/s (typical)

Thermoelectric Cooled Type Detector

Synapse Scientific Cameras

[Cooling temp] TE-cooled -60 (Guaranteed) -75 (Typical)
[Dark current] -60 <0.002e-/pixel/s (typical)

Liquid-nitrigen-cooled CCD Detectors

Symphony™ Scientific Detectors

[Cooling] LN_2 Cooled
[Cooling temp] Less than -103
[LN_2 volum] 1 L (24 hrs) or 3 L (72 hrs)

Gratings

Diffraction Gratings



Applications:
- VUV Synchrotron gratings
- Gold coated master gratings
- Custom gratings for astronomy and space flight

World's Largest Grating : 700 x 1,500mm

Types of gratings:
- Plane, concave, convex, toroidal shape
- Holographic or ruled gratings
- Flat-field with aberrations correction
- OEM spectrometer or monochromator gratings
- EUV to Mid-IR
- Standard or custom capabilities

OEM Imaging Spectrometer/Monochrometer



Hyperspectral Imaging and Multichannel Spectrometers

Hyperspectral Cameras

HORIBA Scientific can offer a complete range of OEM miniature spectrometers, which can be optimized for CCD, CMOS and InGaAs linear array sensors to operate from UV through NIR range.

- VNIR 400 -1000 nm or SWIR 900 - 1700 nm
- Pushbroom imaging spectrometer
- High efficiency reflective gratings
- Cost effective robust OEM solution
- Up to 96 channel



OEM Imaging Scanning Monochrometer

H1034

The H1034 is an all-new imaging scanning monochromator with exceptional stray light rejection. Spanning UV toNIR, the H1034 is fast, reliable and reproducible component.

[Wavelength range] 185 - 1000 nm
[Slits] 100 µm x 4 mm
[Resolution] 1 nm FWHM
[Aperture] f/2.8

Cathodoluminescence



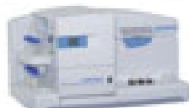
SEM-CL Spectral system

HORIBA CLUE series

HORIBA CLUE Series provides high performance CL analysis, for a wide range of applications for semiconductors, photonics and geology.

[Focal length] 140, 320 or 550 mm
[Spectral range] UV-Visible-NIR; 200 - 1,700 nm depending on configuration

Label-Free Biomolecular Interactions



Fully Automated Label-Free Interaction analysis Screening Platform

XelPleX

XelPleX is a high-performance and fully automated instrument for the analysis of label-free biomolecular interactions in a multiplex format.

[Sample handling] Automated, Recycling and Recovery
[Sample type] Pure or crude sample
[Number of interaction] Few hundreds
[Sample molecular weight] 150 Da
[Detection limit] 3 pg/mm²
* This instrument is not sold in US





Flexible Label-Free Interaction analysis Open Research Platform

OpenPlex

OpenPlex combines the throughput of SPR imaging with the versatility of an open configuration.

[Sample volume] Typically 200 µL
[Sample type] Pure or crude sample
[Number of interaction] Few hundreds
[Sample molecular weight] > 240 Da
[Detection limit] 5 pg/mm²



HORIBA VIETNAM Company Limited

Lot 3 and 4, 16th Floor, Detech Tower II,
107 Nguyen Phong Sac,
Cau Giay, Hanoi, Vietnam
T: +84 24 3 7958 552 | F: +84 24 3 7958 553
W: http://www.horiba.com.vn | E: info-sci.vn@horiba.com



Your Partner in Science

Supporting QC, R&D with our new ideas and technologies









Elemental Analysis

X-ray Fluorescence Analyzers



X-ray Analytical Microscope

XGT-9000

High sensitivity and new imaging technology of XGT-9000 enable us to realize speedy foreign material analysis.



[Detectable elements] Na (11) - U (92)
[Maximum Sample size] 300 x 250 x 40 mm [WxDxH]
[Maximum Mapping area] 100 x 100 mm
[Sample chamber] Dual vacuum mode; Full vacuum/ Localization vacuum/ Atmosphere



X-ray Fluorescence Analyzer

MESA-50

Portable benchtop model for speedy elemental analysis of materials.



[Detectable elements] Al (13) - U (92)
[Spot size] 1.2 mm, 3 mm and 7 mm
[Dimensions] 208 x 294 x 205 mm [WxDxH]
[Mass] Approx.12 kg
[Power supply] AC adapter, Battery



Sulfur-in-oil Analyzer

SLFA-60/6000 series

XRF Sulfur-in-oil analyzer equipped with a turntable, which allows sequential measuring up to 8 samples.



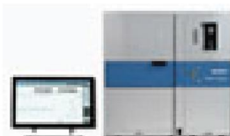
[Range] 0 - 9.9999%
[Detection limit] 5 ppm or less
[Accuracy] Less than 5 ppm (1% sulfur sample)
Less than 1.6 ppm (0% sulfur sample)

Carbon/Sulfur Analyzer



Carbon/Sulfur Analyzer

EMIA-Expert/ EMIA-Pro



Carbon/Sulfur Analyzer

EMIA-Step

Oxygen/Nitrogen/Hydrogen Analyzer



Oxygen/Nitrogen/Hydrogen Analyzer

EMGA series

EMIA/EMGA series are based on HORIBA's widely respected expertise in Non-Dispersive Infrared (NDIR) and Thermal Conductivity Detector (TCD) technologies to measure light elements.

[Method] High-frequency heating in oxygen stream
-Non Dispersive Infrared absorption method (C & S)
[Measurement range]
-Carbon: 0.6 ppm - 10% -Sulfur: 0.6 ppm - 1% (m/m)
[Automation] Integrated auto cleaner

[Method] Tubular electric resistance heating furnace type
-Non Dispersive Infrared absorption method
[Measurement range]
-Carbon: 3 ppm - 6% -Sulfur: 4 ppm - 1% (m/m)

[Method] Impulse furnace in inert gas
-Non Dispersive Infrared absorption method (O)
-Thermal Conductivity Detector (H & N)
[Measurement range]
-Oxygen: -5% -Nitrogen: -3% (EMGA-920)
-Hydrogen: -0.02% (EMGA-921)
[Automation] Integrated auto cleaner and crucible loader

ICP-OES Spectrometer



Sequential ICP Optical Emission Spectrometer

Ultima Expert

Ultima Expert offers the highest resolution, lowest detection limits and full wavelength coverage optics for the most challenging applications.

[Focal length] 100 cm
[Spectral range] 120 - 800 nm
[Resolution] 6 pm (2,400 gr/mm) / 10 pm (4,320 gr/mm)
[Grating] 2,400 gr/mm
4,320 gr/mm + 2,400 gr/mm (option)

pH meters



Benchtop pH/Water Quality Analyzer

LAQUA

LAQUA is a high-end laboratory model with intuitive and very easy-to-use touch panel operation.



Portable pH/Water Quality Meter

LAQUAact

LAQUAact is ideal for outdoor measurement with high durability and very compact and ergonomic design.

- pH • mV (ORP) • Ion
- Dissolved oxygen (LAQUAact only)
- Electrical conductivity
- Electrical resistivity
- Salt concentration
- Total dissolved solids



Compact pH/Water Quality Meter

LAQUAtwin

LAQUAtwin employs a very unique flat sensor and it realizes the accurate measurement from only single drop in a few seconds.

- pH
- Electrical conductivity
- Ion (Na^+, Ca^{2+}, NO_3^-, K^+)
- Salt concentration
- Total dissolved solids

Spectroscopy Analysis

Fluorescence Spectroscopy



Fluorescence and Absorbance Spectrometer

Duetta



Duetta is an ultra fast, compact and two-in-one fluorescence and absorbance spectrometer for analytical molecular fingerprinting. It lets you acquire a full spectrum in less than 100 milliseconds. And Duetta also uses new EzSpec Touch-Screen Software with a selection of Apps for routine analysis.

[Fluorescence detection range] 250 - 1,100 nm
[Excitation/absorbance wavelength range] 250 - 1,000 nm
[Dimensions] 432 x 519 x 366 mm [WxDxH]
[Mass] 20.4 kg



Bench-Top Spectrofluorometer

FluoroMax-PLUS

A compact, benchtop instrument offering the ultimate in sensitivity and flexibility.

FluoroMax-4: Standard model (200 - 870 nm)
FluoroMax-PLUS: Dual detectors (UV-VIS and NIR) for wide range measurement
(600 - 1,000 nm or 950 - 1,650 nm as an NIR option)

[Light source] 150 W CW Ozone-free Xe arc lamp
[Optional measurement modes]
Lifetime options (TCSPC, Phosphorescence)



Spectrofluorometer

Fluorolog-3

The Fluorolog-3 is a modular fluorometer enabling analysis of steady-state and lifetime measurements.

[Light source] 450 W Ozone-free Xe arc lamp
[Spectral range] 290 - 850 nm (Standard)
Up to 1,650 nm on request
[Optional measurement modes]
Lifetime options (TCSPC, Phosphorescence)



Steady-state Compact Benchtop Fluorometer for CDOM

Aqualog

Aqualog simultaneously measures both absorbance spectra and fluorescence. Collecting EEMs is 100 times faster than previous methods. Ideal for measuring CDOM.

[Excitation range] 230 - 620 nm or 200 - 800 nm
[Emission range] 250 - 620 nm or 250 - 800 nm
[Detector] TE-cooled back-illuminated CCD



Steady State and Lifetime Modular Spectrofluorometer

QuantaMaster 8000

The PTI QuantaMaster 8000 Series of steady state, and lifetime spectrofluorometers offer the world's highest sensitivity specification with safety, cost and energy consumption benefits.

[Signal to noise ratio] 30,000:1 or better
[Data acquisition rate] 1,000,000 points/sec - 1 point/1000 sec



Fluorescence Lifetime Spectrometer

DeltaPRO/ DeltaFlex

DeltaPro/DeltaFlex are the next generation of time-correlated single photon counting (TCSPC) fluorescence lifetime instrumentation.

[Minimum lifetime] 25 psec with laser diode source
[Shortest measurement time] 1 msec
[Time range] 10 nsec - 11 sec
[Measurement range] 250 - 650 nm (Standard)
300 - 1,200 nm / 400 - 1,600 nm (Options)

Raman Spectroscopy



Ultimate Raman Microscope

LabRAM HR Evolution

High spectral and spatial resolution analytical Raman microscope ideally suited to both micro and macro measurements, with advanced confocal imaging capabilities in 2D and 3D.



[Spectral range] UV - NIR (200 - 2,100 nm)
[Cutoff] >50 cm^{-1} (Standard), >5 cm^{-1} (Option)
[Detectors] Up to three detectors
[Options] Laser trapping, Transmission Raman accessory, ParticleFinder software



XploRA PLUS



XploRA INV

Raman Microscope

XploRA series

Fully automated and fully confocal Raman microscopes allow fast non-destructive chemical micro-analysis and Raman chemical imaging.

XploRA ONE: For industrial and routine analysis
XploRA PLUS: For research and analytical labs
XploRA INV: For biological applications



[Excitation] 532 or 785 nm (XploRA ONE)
532, 638, 785 nm, others on request (XploRA PLUS/INV)
[Confocal imaging] 1 μm XY (XploRA ONE)
0.5 μm XY (XploRA PLUS/INV)



Affordable Benchtop Raman Spectrometer

MacroRAM

Using superior optical components and design, the MacroRAM™ is an easy-to-use, yet highly sensitive instrument for both routine and complex Raman measurements. Its compact and robust design means it's safe for use in most environments, from undergraduate teaching labs to industrial QC applications.



[Wavelength] 785 nm
[Laser Power] 7 mW - 450 mW
[Dispersion (nm mm^{-1})] 10.3
[Focal Length] 115 mm
[Spectral Range (cm^{-1})] 100 - 3400 cm^{-1} (Strokes),
1700 - 1700 cm^{-1} (Strokes/anti-Strokes)
[Spectral Resolution (cm^{-1})] 6 cm^{-1} at 912 nm (Strokes),
7 cm^{-1} at 852 nm (Strokes/anti-Strokes)

Nano Raman

NanoRaman series

LabRAM HR Evolution and XploRA PLUS/INV integrated with Scanning Probe Microscopes (SPM) can provide Raman & Photoluminescence nano-images correlated with various SPM modes. Compact, fully automated and easy-to-use NanoRaman systems for measurements from micro to nanoscale for TERS analysis (Tip-Enhanced Raman Spectroscopy).



[Optical access] Top and side AFM/Raman optical coupling with high NA objectives (0.7NA); Simultaneous Top/Bottom/Side access with the TRIOS platform
[AFM] Infrared AFM diode at 1.3μm, all SPM modes, fully automated operation, optional liquid cell.



XploRA Nano



LabRAM HR Evolution Nano



CombiScope XploRA





1976: First Raman microscope leading to imaging: MOLE™

Discover 50 years of Raman innovation by HORIBA

HORIBA's first commercial Raman spectrometer announced in 1967 soon began selling in 1968 by both Coderg and SPEX (the predecessor of the current HORIBA Scientific Raman division). After that, it was handed over to Jobin Yvon of France (now HORIBA France), and HORIBA's Raman spectroscopic technology refined by its advanced spectroscopic technology has grown to be able to lead the world. HORIBA will continue to be a pioneer and leading company in spectroscopic analysis and will continue to realize advanced Raman spectroscopic analysis technology unrivaled by unprecedented efforts and collaboration with customers. HORIBA France, which boasts a long history unparalleled in the world as a spectroscopic manufacturer, celebrates its 200th anniversary in 2019.



Special 50 years anniversary series



Best-in-class Raman Imaging & High Resolution Spectrometer

LabRAM Odyssey



LabRAM Odyssey, with guaranteed high performance and intuitive simplicity, is the ideally suited for both micro and macro measurements. The ultimate instrument for Raman spectroscopy offers advanced confocal imaging capabilities in 2D and 3D, and is widely used for standard Raman analysis, photoluminesce (PL), Tip Enhanced Raman scattering (TERS) and other hybrid methods.

Bulletin:HRE-0067A